

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROGER ÉVAIN

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.

1^{re} THÈSE. - Étude dans la série de la diphenylène-sulfone ;
passage à la série diphenylique ; étude spectrographique
de dérivés des deux groupes.

2^e THÈSE. - Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 7 juillet 1933 devant la commission d'examen

Président. . . . M. GUNTZ.

Examineurs. } MM. COURTOT.
 } VAVON.

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1933

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ROGER ÉVAIN

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. N.

1^{re} THÈSE. - Étude dans la série de la diphénylène-sulfone ;
passage à la série diphénylique ; étude spectrographique
de dérivés des deux groupes.

2^e THÈSE. - Proposition donnée par la Faculté.

soutenues le 7 juillet 1933 devant la commission d'examen

Président. . . . M. GUNTZ.

Examineurs { MM. COURTOT.
VAVON.

NANCY

SOCIÉTÉ D'IMPRESSIONS TYPOGRAPHIQUES

1933

Université de Nancy - Faculté des Sciences

Doyen: M. LEAU

Assesseur: M. GAIN

Doyen honoraire : M. PETIT

Professeurs honoraires: MM. CARTAN, BLAISE, THOULET, MULLER, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E., GUTTON.

Maîtres de conférences honoraires: MM. FÉRÉE,
DELATOUR

Professeurs:

MM. CUÉNOT.....	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN	Botanique.
HUSSON.....	Mécanique rationnelle.
TRAVERS.....	Chimie industrielle.
VAVON.....	Chimie organique.
BOURION.....	Chimie physique et Electro- chimie.
LEAU.....	Calcul différentiel et intégral.
DARMOIS.....	Analyse supérieure.
FALLOT.....	Géologie.
CORNUBERT.....	Chimie.
LONGCHAMON.	Minéralogie.
COURTOT.....	Chimie appliquée à la teinture.
CROZE.....	Physique.
MENTRÉ.....	Mécanique appliquée.
BOUIN.....	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY.....	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER.....	Physique.

Maîtres de Conférences:

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE.....	Mathématiques appliquées.
POIROT.....	Physique.

Chargé de cours:

M. LAFFITTE..... Chimie générale.

Maître de conférences adjoint:

M. FRIEDEL..... Botanique.

Secrétaire: M. BERTRAND



A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE



A M. CH. COURTOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy

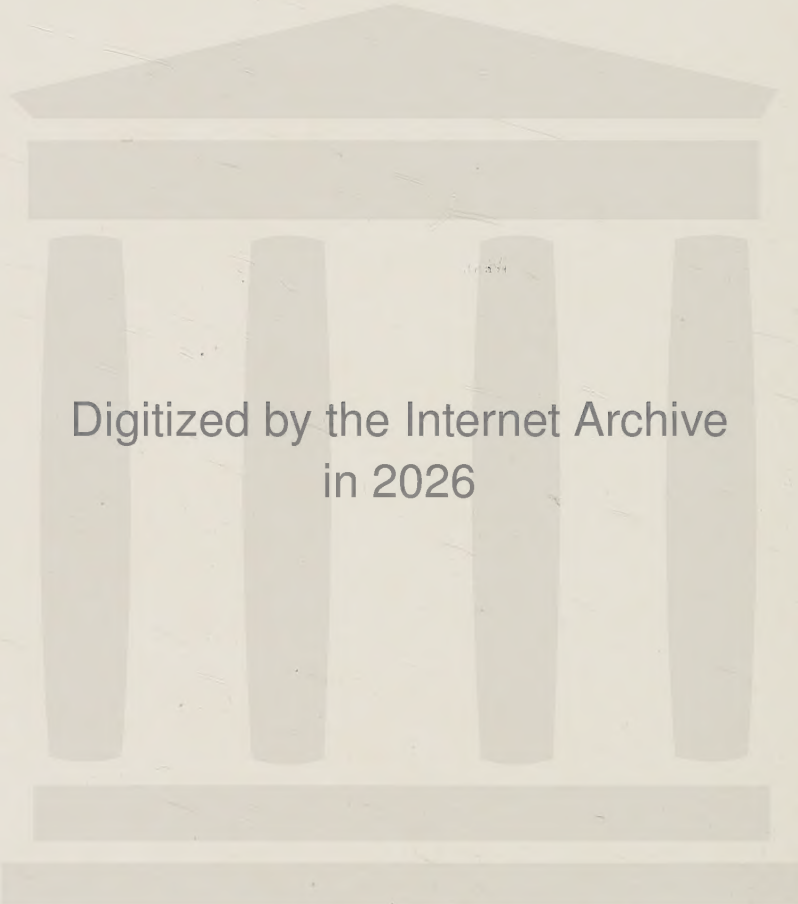
Respectueux hommage.

PREMIÈRE THÈSE

Étude dans la série de la diphenylène-sulfone.

Passage à la série diphenylique.

Étude spectrographique de dérivés des deux groupes.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

En consultant la littérature chimique, on est frappé de voir combien certaines séries importantes telle que celle du diphenyle sont en réalité mal connues. Dans cette série, l'étude des dérivés à la fois halogénés et sulfonés n'a été entreprise que très récemment. Ces produits présentent pourtant un grand intérêt: ils peuvent servir notamment de points de repère pour l'établissement de la constitution de dérivés de certaines molécules; (pour ne citer que quelques exemples: fluorène, phénanthrène, sulfure de diphenylène) dont l'ouverture du cycle médian donne naissance à des dérivés diphenyliques.

Lorsqu'on soumet les dérivés dihalogénés para para' du diphenyle à l'action des agents de sulfonation (chlorhydrine sulfurique, acide sulfurique mono hydraté) oléums de différentes concentrations, on obtient, comme l'ont montré MM. Courtot et Chang Chao Lin (1) exclusivement des dérivés sulfonés en méta de la liaison diphenylique. Ceci vient, non pas de ce que le groupe sulfonique entre uniquement dans cette position, mais du fait que ce groupe placé (en faible proportion du reste) en ortho de la liaison diphenylique, sous l'action du réactif sulfonant, agissant cette fois comme déshydratant, perd un groupement hydroxyle avec un atome d'hydrogène de l'autre noyau, situé également en ortho de la liaison diphenylique et conduit ainsi à la diphenylène-sulfone halogénée.

Pour accéder à ces dérivés sulfonés en ortho de la liaison diphenylique, il nous est apparu que le moyen le plus pratique consistait, chose curieuse, à cycliser d'abord la benzidine en benzidine sulfone, à lui appliquer la réaction de Sandmeyer en ce qui concerne la substitution halogénée, puis à ouvrir le cycle pentagonal par action des alcalis, à température convenable, pour ne pas toucher aux substitutants halogénés.

Nous avons repris l'étude de la benzidine sulfone, molécule fort peu étudiée, puisque, depuis le travail de Griess et Duisberg (1889), nous

(1) *Bull. Société Chimique*, 1931, t. 49, p. 1047; voir aussi *Chang Chao Lin*, thèse de doctorat d'université, Nancy, 1931.

sommes, sauf erreur, les seuls qui nous nous en soyons occupés, avons établi nettement la formule de ce composé, puis précisé les conditions dans lesquelles s'effectuait la réaction de Sandmeyer sur cette molécule, synthétisant ainsi des sulfones halogénées que nous avons comparées d'une part aux sulfones halogénées obtenues par MM. Courtot et ChangChao Lin (*loc. cit.*) et d'autre part aux sulfones préparées par halogénéation directe du diphenylène sulfure et oxydation ultérieure (1).

Ces recherches présentent un autre intérêt : celui de décrire des composés jusqu'ici inaccessibles et de plus cette parenté ainsi établie entre dérivés disubstitués du diphenyle, benzidine-sulfone et diphenylène-sulfones halogénées fournit ainsi une confirmation des données théoriques qui nous guidaient dans cette étude.

En vue de décrire des dérivés diphenyliques monohalogénés et sulfonés, nous avons été amenés à préparer une diphenylène sulfone monohalogénée, ce qui a nécessité une étude de la diazotation unilatérale de la benzidine, étude basée d'ailleurs sur le travail de Taüber (2) puis à examiner sommairement la sulfonation du chloraminodiphenyle.

Enfin, pour caractériser plus complètement certains des corps décrits dans ce travail et pour montrer l'influence de la nature et de la position des substituants sur l'absorption, nous avons déterminé dans l'ultra-violet — et dans le visible lorsqu'il fut nécessaire — les spectres d'absorption des corps suffisamment solubles dans l'alcool ou dans l'eau.

Notre travail se divise donc comme il suit :

Chapitre I^{er}. — *Préparation et propriétés de la benzidine sulfone :*

1. — Préparation de la benzidine sulfone ;
2. — Propriétés et dérivés caractéristiques ;
3. — Passage à la diphenylène sulfone ;
4. — Préparation d'acide benzidine-sulfone disulfonique.

Chapitre II. — *Réaction de Sandmeyer appliquée à la benzidine sulfone. Dihalogénodiphenylène sulfones :*

1. — Dichlorodiphenylène sulfone ;
2. — Dibromodiphenylène sulfone ;
3. — Diododiphenylène sulfone.

(1) Courtot, Nicolas, Tchang Han Liang. *C. R.*, 1928, t 186, p. 1624.

(2) E. Taüber, *Berichte der d. ch. Ges.*, 1894, t. XXVII, p. 2627.

Chapitre III. — *Ouverture du cycle médian des dihalogénodiphénylène sulfones. Dérivés dihalogénés monosulfonés du diphényle :*

1. — Ouverture de la dichlorodiphénylène sulfone ; acide sulfonique correspondant, sulfochlorure, sulfamide.
2. — Ouverture de la dibromodiphénylène sulfone ;
Dérivés diphényliques correspondants.
3. — Ouverture de la diiododiphénylène sulfone ; dérivés diphényliques correspondants.

Capitre IV. — *Monochlorodiphénylène sulfone. Ouverture. Essai de caractérisation des produits obtenus :*

1. — Diazotation unilatérale de la benzidine ;
2. — Sulfonation du chloraminodiphényle ;
3. — Monochlorodiphénylène sulfone ;
4. — Ouverture, essai de caractérisation des produits obtenus.

Chapitre V. — *Etude des spectres d'absorption.*

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie tinctoriale de la Faculté des Sciences de Nancy, à l'Institut Chimique, sous la direction de M. Ch. COURTOT, professeur à la Faculté, qui me l'avait inspiré. Je suis heureux de lui exprimer ici ma vive gratitude pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me donner au cours de ces recherches, ainsi que pour la formation que j'ai acquise sous sa direction.

Je prie M. GUNTZ, Directeur honoraire de l'Institut Chimique, Membre correspondant de l'Académie des Sciences, sous l'égide duquel j'ai commencé mes études de chimie, et qui a bien voulu présider à la soutenance de cette thèse, de trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens également à exprimer à M. TRAVERS, Directeur de l'Institut Chimique, tous mes remerciements pour sa bienveillance à mon égard.

Merci enfin à mon camarade CHAIX qui m'a fait profiter de son expérience en matière spectrographique.



CHAPITRE PREMIER

Préparation de la benzidine sulfone.

Propriétés; dérivés caractéristiques.

Passage à la diphénylène sulfone.

Acide benzidine sulfone disulfonique.

I. — PRÉPARATION DE LA BENZIDINE SULFONE

La benzidine sulfone, 2-7 diamino-diphénylène sulfone (1), composé à la vérité assez mal connu jusqu'à présent, devant nous servir à préparer une série de corps décrits dans ce travail, nous avons été amenés à en préparer une quantité assez importante.

Les seules indications que nous avons trouvées dans la littérature à ce sujet, sont celles données par Griess et Duisberg, dans une publication faite aux *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* en 1889 (2).

Cette publication concernant les acides sulfoniques de la benzidine, la benzidine sulfone et les acides sulfoniques de cette dernière, est d'ailleurs un exposé d'ensemble et une mise au point scientifique de méthodes de préparation et de résultats décrits quelques années auparavant dans deux brevets pris par les *Farbenfabriken. v. Friedrich Bayer in Elberfeld* (travaux de P. Griess). D. R. P. N° 27954 du 5 décembre 1883 et D. R. P. 33088 (3) 20 janvier 1885.

(1) Numération de la diphénylène-sulfone:



(2) Ber. 1889, t. XXII, p. 2467.

(3) D. R. P., n° 33088, 20 janvier 1885. Verfahren zur Darstellung von Benzidinsulfon und von Sulfosäuren und Azofarbstoffe aus demselben, *Frdl.*, t. I, p. 498.

Schultz, dans son ouvrage « La Chimie du goudron de houille » 1886 (1) reproduit ces premières indications.

Griess et Duisberg recommandent de partir de sulfate de benzidine. Ils emploient, sans plus préciser, un « excès » d'oléum à 20 % d'anhydride. Ils chauffent « au-dessous de 120° », « jusqu'à ce que, dans le filtrat du produit obtenu par traitement d'une prise d'essai de la masse en réaction par une lessive de soude, on ne puisse plus déceler une cristallisation de benzidine en petites paillettes caractéristiques ».

Ils versent ensuite sur de la glace et séparent par filtration, après un repos d'environ 12 heures, le sulfate de benzidine sulfone précipité de l'acide sulfurique en excès. Puis ils traitent le sulfate grisâtre par une lessive de soude à chaud, et ils procèdent en plus, à l'extraction à l'alcool bouillant du précipité jaune, en vue d'éliminer éventuellement la benzidine inaltérée.

Ces auteurs décrivent ensuite la benzidine sulfone obtenue de cette façon comme étant en aiguilles extrêmement petites, vivement jaunes, et anhydres.

Elle est insoluble, disent-ils, dans l'alcool chaud, l'éther et le benzène, et presque insoluble dans l'eau bouillante. Elle fond au-dessus de 350° en une huile brun-jaune qui n'est pas distillable sans décomposition.

Ils en donnent une analyse complète et une démonstration de formule au sujet de laquelle nous reviendrons plus loin.

Remarquons que ces auteurs ne donnent aucune précision, quant aux proportions d'oléum et de benzidine à employer. La température de chauffe n'est indiquée que par sa limite supérieure ce qui est insuffisant. D'autre part, ils ne mentionnent pas le rendement de leurs opérations.

Nous avons donc, dans une série d'expériences, fixé les conditions de cette préparation, et mis au point un mode opératoire permettant d'obtenir un rendement satisfaisant et à peu près constant.

En premier lieu, nous remarquons qu'il est inutile de partir de sulfate de benzidine, comme le recommandent Griess et Duisberg; la benzidine base convenant très bien comme matière première.

On empâte 92 grammes — soit 1/2 molécule gramme — de benzidine

(1) Die Chemie des Steinkohlentheers mit besonderer Berücksichtigung der künftlichen organischen Farbstoffe, par le D^r G. Schultz, t. I, die Rohmaterialien (édition Wieweg et Sohn Braunschweig), 1886, p. 511.

finement pulvérisée — avec 600 à 800 grammes d'oléum à 20-25 % de SO_3 libre.

Cette opération se fait dans un ballon à trois tubulures, muni d'un dispositif d'agitation mécanique et d'un thermomètre. Il faut procéder avec précaution car, à chaque addition de benzidine, il se produit un assez fort dégagement de vapeurs de SO_3 et un échauffement. On refroidit de manière que la température ne s'élève pas au-dessus de 80° environ.

On maintient cette température (70 - 80°) pendant 4 à 5 heures en agitant, soit continuellement, soit par intermittence, puis on verse le liquide noir et épais, sur de la glace pilée en excès (1). Le sulfate de benzidine sulfone précipite sous forme d'une masse gris-verdâtre. On l'essore après un repos de plusieurs heures.

On met ensuite ce sulfate en suspension dans l'eau, en ayant soin d'écraser les grumeaux; on précipite la base par addition de lessive de soude jusqu'à franche alcalinité et on porte le tout à 40 - 50° .

On essore le produit jaunâtre et on lave à l'eau (dans le filtrat fortement coloré en brun, passent, sous forme de sels de sodium, les acides sulfoniques de la benzidine).

On fait alors une extraction de ce produit brut par l'alcool bouillant, puis on forme le chlorhydrate de la base par action de ClH 10 % à chaud; on essore (il ne reste sur le filtre qu'une quantité inappréciable de crasses) et on précipite la base dans le filtrat par un alcali. On lave et sèche.

Par cette méthode, on obtient des rendements oscillant entre 60 et 70 %.

Voici par exemple le bilan exact d'une opération (durée 5 heures-température de chauffe 70°):

Benzidine: 92 grammes;

Oléum à 21 %: 800 grammes.

Sulfone obtenue: 87 grammes — soit un rendement de 70 %.

Influence du Titre de l'Oléum employé.

Un oléum à 10 % de SO_3 libre ne donne qu'une quantité inappréciable de benzidine sulfone, la benzidine passant presque entièrement à l'état d'acides sulfonés.

(1) Lors de cette hydrolyse, nous observons une légère odeur de SO_2 due à une réduction de l'oléum par la matière organique.

Un oléum à 25 % de SO_3 libre donne sensiblement le même rendement que celui à 21 %.

Une opération de sulfonation a été conduite avec un oléum titrant 34 % de SO_3 libre, dans les conditions précédemment décrites. Nous avons alors obtenu 90 grammes de benzidine sulfone; ce qui représente un rendement de 73 %.

Pour une élévation importante de titre de l'oléum employé, l'augmentation du rendement en sulfone est minime. Il semble donc qu'on ait tout intérêt à employer de l'oléum à 20-25 % de SO_3 libre.

Influence de la quantité d'Oléum.

Nous avons essayé de diminuer la quantité d'oléum employé, mais sans résultat positif.

En effet, on remarque déjà, dans une expérience conduite avec 600 gr. d'oléum à 21 % pour 1/2 molécule-gramme de benzidine, un rendement de 61 %.

Dans une autre expérience, où la quantité d'oléum était encore moindre (500 grammes) le rendement ne fut que de 45 %.

Enfin, dans une troisième sulfonation, cette fois avec 400 grammes d'oléum seulement, on a vu le rendement tomber à 40 %.

Remarques.

Pour obtenir un produit tout à fait pur, il faut prendre certaines précautions :

1) Il est nécessaire de répéter l'extraction à l'alcool du produit brut jaunâtre jusqu'à ce que l'alcool soit franchement jaune et ne présente plus de nuance brun-rouge. Cette opération a pour but de séparer du produit la benzidine inattaquée, qui peut éventuellement s'y trouver, ainsi que d'autres impuretés (peut-être produits d'oxydation possédant une couleur brun-foncé, et sulfonates adsorbés ayant échappé au lavage à l'eau).

2) Il faut faire cristalliser le chlorhydrate de benzidine sulfone, séparer les cristaux (en éliminant le filtrat) et les redissoudre dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. Alors seulement on précipite par une lessive de soude. Pour une purification plus poussée, on peut recommencer deux fois cette opération.

3) Ensuite, on dissout la benzidine sulfone précipitée de son chlorhydrate, et lavée à l'eau, dans l'alcool à 95°, bouillant, d'où elle cristallise par refroidissement en fines aiguilles jaunes.

II. — PROPRIÉTÉS ET DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES.

La benzidine-sulfone se présente sous forme d'une poudre amorphe, d'un jaune vif, ou, après cristallisation dans l'alcool à 95°, en fines aiguilles jaune-brun, formant à l'essorage, un feutrage très tenu, et fondant à 327-328° [Corr. (1)].

Analyse.

Dosage de carbone et d'hydrogène:

Subst.: O, 1691; CO₂, O, 3602; H₂O, 0,0597.

Trouvé: C % = 58,1; H % = 3,95.

Calculé pour C₁₂H₁₀O₂N₂S: C % = 58,5; H % = 4,07.

Dosage d'azote:

Subst.: 0,1597; azote 16 cc., 4 à 13°5 sous 741 mm.

Trouvé: N % = 11,7 — Calculé pour C₁₂H₁₀O₂N₂S: N % = 11,4

Dosage de soufre:

Subst.: 0,1284; SO₄ Ba, 0,1231.

Trouvé: S % = 13,16 — Calculé pour C₁₂H₁₀O₂N₂S: S % = 13,01.

Elle est insoluble dans l'eau froide, très légèrement soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans le benzène, le toluène, l'éther, l'éther de pétrole, le tétrachlorure et le sulfure de carbone.

Elle est soluble dans l'acétone, légèrement soluble dans l'alcool à 95° (2,5 gr. environ au litre, à chaud) et dans l'acide acétique. Ses solutions alcoolique, acétique et acétonique présentent une belle fluorescence verte.

La benzidine sulfone possède des propriétés faiblement basiques. Elle donne, avec les acides forts, des sels bien définis, mais hydrolysables.

Remarque. — Si on laisse refroidir lentement la solution du chlorhydrate de benzidine sulfone, on observe une magnifique cristallisation de ce corps, en longues aiguilles verdâtres, atteignant dans des conditions favorables, jusqu'à 15 cm. de longueur. Par recristallisation on peut l'avoir sous une forme moins colorée. Sa solubilité à froid est faible: 1 litre de solution saturée en contient, à 18°, 2,4 grammes.

(1) Tous les points de fusion que nous donnons dans ce travail sont corrigés.

Conditions de Diazotation. — L'acide nitreux agit normalement sur les deux fonctions amine de la benzidine sulfone en donnant un dérivé tétra-zoïque.

On peut opérer la diazotation en milieu chlorhydrique ou en milieu sulfurique.

Dans le premier cas, on forme le chlorhydrate par ClH 5 %, puis on le précipite par addition d'acide chlorhydrique concentré et refroidissement simultané, sous forme d'une bouillie grise très foncée apte à la diazotation.

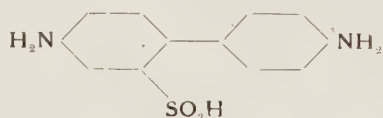
Dans le second cas, on dissout la diamine dans quatre à cinq fois son poids d'acide sulfurique concentré, ce qui donne une solution très visqueuse possédant une coloration rouge foncée puis on verse sur glace pilée en agitant : le sulfate de benzidine sulfone précipite sous forme d'une bouillie très divisée de couleur crème.

Il est bon, pendant la diazotation, de maintenir la température à 5° ou au-dessous.

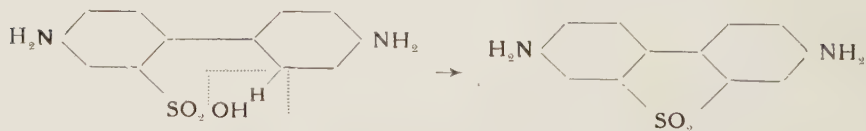
Le tétrazo semble plus soluble en milieu sulfurique (on obtient très facilement un liquide clair dans ce cas) qu'en milieu chlorhydrique (liquide trouble et dépôt). Dans les deux cas, il présente une coloration brun-rouge très foncée.

Mécanisme de formation de la benzidine sulfone

Dans cette réaction, on peut admettre qu'il se fait un dérivé mono-sul-



foné en ortho de la liaison diphenylique et que celui-ci perd les éléments de l'eau sous l'influence déshydratante de SO_3 , ce qui provoque la cyclisation.



Nous avons d'ailleurs vérifié que cette réaction se produisait à partir de l'acide 4-4' dibromodiphenyle 2-sulfonique.

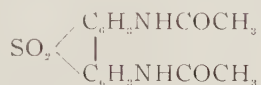
Remarquons que, en série benzénique, le groupement aminogène oriente

généralement le substituant négativant en ortho ou en para. Ici, la position para étant bloquée par la liaison diphénylique, on aurait pu penser que l'action dirigeante s'effectuerait en ortho. Mais il y a vraisemblablement une interaction des deux groupes NH_2 et de la liaison diphénylique, qui ne permet plus d'appliquer les règles valables pour la série benzénique.

Certains auteurs ont voulu voir, dans cette cyclisation, une action oxydante de SO_2 . Nous pensons qu'il n'en est rien, car il est infiniment peu probable que l'oxydation puisse se faire sans qu'il y ait attaque préalable sur un point déterminé de la molécule, et d'autre part l'oxydation détruirait le squelette diphénylique.

En vue de caractériser la benzidine sulfone et de fournir plusieurs points de repère pour les identifications parfois délicates que l'on est amené à faire dans les démonstrations de formules, nous avons préparé les dérivés acétylé et benzoylé (1).

2-7 Diacétyldiaminodiphénylène sulfone



Dans un petit ballon muni d'un dispositif d'agitation, on introduit 2 grammes de benzidine sulfone pure et réduite en poudre fine, puis 6 gr. d'anhydride acétique (soit environ 3 fois la quantité théorique: il faut que la masse soit suffisamment fluide).

On chauffe au bain-marie bouillant pendant une heure, puis on essore le produit de réaction, lave à l'acide acétique tiède, puis à l'eau, et on sèche.

Le produit se présente alors sous la forme d'une poudre claire, gris-verdâtre, insoluble dans la plupart des solvants usuels, très légèrement soluble dans l'acide acétique à chaud (auquel il communique une fluorescence bleu-violacée, très jolie à la lumière de Wood). Il fond à environ 408° . Pour le purifier, on peut le dissoudre dans l'acide acétique bouillant d'où il précipite, au refroidissement, en petits dépôts floconneux.

(1) Courtot et Evain *Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 527.

Analyse.

Dosage de carbone et d'hydrogène

Subst. : 0,1496; $\text{CO}_2 = 0,3182$; $\text{H}_2\text{O} = 0,0517$

Trouvé: C % = 58,01; H % = 3,9.

Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$: C % = 58,18; H % = 4,2.

Dosage d'azote

Subst.: 0,1305; vol. d'azote: 10 cc., 1 à 18° sous 749,6 mm.

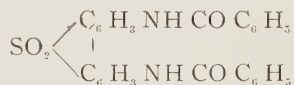
Trouvé: N % = 8,8 — Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$: N % = 8,5

Dosage de soufre

Subst.: 0,1642; $\text{SO}_4\text{Ba} = 0,1174$ — Trouvé: S % = 9,87.

Calculé pour $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$: S % = 9,70.

2-7 Dibenzoyldiaminodiphénylène sulfone



Dans un petit ballon muni d'un dispositif d'agitation, on introduit 2 grammes de benzidine sulfone et 8 grammes de chlorure de benzoyle (on peut en mettre une quantité moindre, mais dans ce cas il faut ajouter un solvant indifférent, par exemple du toluène, pour fluidifier la masse) et quelques pincées de carbonate de potasse. On chauffe une heure au bain-marie bouillant, on essore, lave au benzène froid jusqu'à disparition de l'odeur de chlorure de benzoyle et on sèche. Puis on dissout le produit brut dans le nitrobenzène d'où il cristallise par refroidissement. On lave les cristaux au benzène et on sèche.

Propriétés. — Cristallisé du nitrobenzène, le dérivé benzoylé se présente sous forme de fines paillettes brillantes, d'un gris-jaunâtre très clair, fondant vers 416°. Il est insoluble dans le benzène, l'alcool, l'éther, l'éther de pétrole.

Analyse.

Dosage de carbone et d'hydrogène

Subst.: 0,1558; $\text{CO}_2 = 0,3906$; $\text{H}_2\text{O} = 0,0584$.

Trouvé: C % = 68,4 H % = 4,19.

Calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$: C % = 68,72; H % = 3,96.

Dosage d'azote

Subst.: 0,0998; azote: 5 cc., 2 à 21" sous 743,4 mm;

Trouvé N % = 5,75.

Calculé pour $C_{26}H_{18}O_4N_2S$; N % = 6,1.

Dosage de soufre

Subst.: 0,1315; SO_2Ba = 0,0676 Trouvé S % = 6,00.

Calculé pour $C_{26}H_{18}O_4N_2S$; S % = 7,01.

III. — PASSAGE A LA DIPHÉNYLÈNE SULFONE

Si la benzidine sulfone répond à la constitution que nous lui avons assignée, on doit obtenir par élimination des deux groupes aminogènes la diphénylène sulfone décrite déjà par Stenhouse (1) puis préparée par Graebe (2) par oxydation du sulfure de diphénylène, puis plus récemment par MM. Courtot et Chaix (expériences inédites) également par oxydation du sulfure de diphénylène (par l'eau oxygénée).

La diphénylène sulfone, on le voit, est depuis longtemps connue, mais sa formule de constitution n'a été démontrée que depuis une dizaine d'années seulement: d'une part par fusion alcaline (3), la diphénylène sulfone donne naissance au 2-hydroxydiphényle et d'autre part elle provient de l'oxydation du diphénylène sulfure qui est synthétisé par la cyclisation du 2-2' dioxydiphényle (4), obtenu lui-même par fusion alcaline de l'oxyde de diphénylène.

Ablation des groupes NH_2 de la benzidine sulfone: mode opératoire.

On dissout 3,7 gr. de benzidine sulfone dans un mélange de 20 cc. ClH 10 % et 50 cc. d'eau en chauffant, puis on précipite le chlorhydrate, sous une forme très tenue, par addition de 5 cc. ClH concentré et réfrigération simultanée.

On diazote ensuite avec une solution de nitrite de soude à 130 gr. au litre qu'on ajoute, par petites portions, en agitant et refroidissant constamment. On en emploie la quantité théorique, plus un petit excès; la diazotation est suivie au papier iodo amidonné.

On verse ensuite le diazo rouge-brun fortement coloré dans environ 500 cc. d'alcool absolu. On observe dans ces conditions un dégagement

(1) *Ann. Chemie und Pharmacie*, 1870, t. 156, p. 334.

(2) *Ann. Chemie und Pharmacie*, 1874, t. 174, p. 185.

(3) *Weissgerber et Krüger Centralblatt*, 1920, t. 4, p. 611.

(4) O. Lange, A. Wennenberg et M. Widmann. *Cent.* 1921, t. 2, p. 265 (D. R. P. 330, 833).

d'azote, commençant même à froid, puis on porte au bain-marie pour terminer la décomposition, et on fait bouillir.

Lorsque la réduction est terminée, on verse le produit de réaction dans un grand excès d'eau. Il se forme immédiatement un volumineux précipité, couleur chair. On essore, lave à ClH dilué, pour éliminer la base qui aurait pu échapper à la diazotation, puis à l'eau. Le produit est séché et pesé.

Poids de produit brut obtenu: 2 gr. 5; le rendement dans ces conditions atteint 78 %.

On sublime le produit brut et le fait cristalliser ensuite dans le benzène. De cette façon, nous avons obtenu de belles aiguilles parfaitement blanches, qui, à l'essorage, forment un feutrage. Le point de fusion est 232° .

Remarquons à ce sujet que le point de fusion donné pour la diphénylène sulfone jusqu'à présent est 230° .

Nous avons donc obtenu la diphénylène sulfone à un grand degré de pureté, nous l'avons comparée à celle préparée corrélativement par MM. Courtot et Chang Chao Lin par la même voie, et à celle préparée par MM. Courtot et Chaix (expériences inédites), provenant de l'oxydation du sulfure de diphénylène. Cette dernière fond aussi à 232° , et se présente sous forme de fines aiguilles blanches, absolument identiques à celles que nous avons préparées. L'épreuve du mélange n'a donné aucun abaissement du point de fusion: l'identité est donc parfaitement établie.

Analyse:

Dosage de carbone et d'hydrogène

		Trouvé:
Subst.: 0,1780	$\text{CO}_2 = 0,4356$	C % = 66,74
	$\text{H}_2\text{O} = 0,0650$	H % = 4,05
Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$:	C % = 66,66	
	H % = 3,7	

Griess et Duisberg décrivent l'ablation des groupes aminogènes de la benzidine sulfone et leur remplacement par des atomes d'hydrogène (1); mais outre qu'ils obtiennent un produit ne fondant qu'à 228° , ils n'en donnent aucune analyse.

Remarques. — Nous avons observé que l'obtention de la diphénylène sulfone pure présentait quelques difficultés. De premières expériences, en

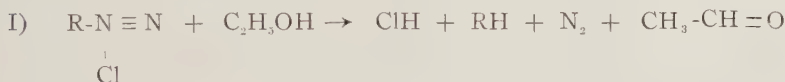
(1) Ils traitent la combinaison tétrazoïque par le chlorure stanneux et l'acide chlorhydrique. La combinaison hydrazinique obtenue est portée à l'ébullition en présence de sulfate de cuivre; il y a dégagement d'azote et formation de diphénylène sulfone.

effet, ne nous donnaient qu'un produit impur, plus ou moins jaunâtre et fondant à 227-228°. Malgré plusieurs cristallisations dans l'alcool il n'était pas possible d'élever le point de fusion à plus de 228-229°. Les analyses donnaient des résultats trop élevés en carbone, par exemple C % = 68,4 au lieu de 66,66.

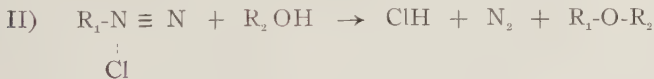
Soulignons un point essentiel: en vue d'obtenir un produit pur il faut employer de l'alcool absolu pour réaliser la décomposition du diazo. D'autre part, il convient de soumettre le produit à la sublimation si l'on veut avoir une diphénylène sulfone parfaitement blanche.

Il est vraisemblable que lors de la décomposition du diazo par l'alcool, il se forme des produits secondaires, par exemples les dérivés phénolique et éthoxylé, ainsi que des matières colorantes, qui souillent le produit de réaction (1).

On sait en effet que, si vis-à-vis des alcools, les diazoïques se comportent comme des oxydants, transformant l'alcool en aldéhyde et passant à l'état de carbure:



on observe comme réaction secondaire la formation d'un éther oxyde:



Il semble qu'en employant de l'alcool d'un très haut titre, la réaction (2) n'ait pas lieu.

La constitution de la diaminodiphénylène sulfone obtenue par action de l'oléum sur la benzidine est donc bien établie.

1) La position du groupe — SO₂ — est démontrée par le passage à la diphénylène sulfone ainsi que nous venons de le voir.

2) La position des groupes NH₂ en 2-7 résulte du fait que le point de départ est la benzidine, diamine dont la constitution a été démontrée par les beaux travaux de Schultz (2): on peut admettre en effet qu'il n'y a pas de transposition sous l'influence de l'oléum.

(1) Un essai de décomposition par l'alcool amylique n'a pas conduit au résultat cherché.

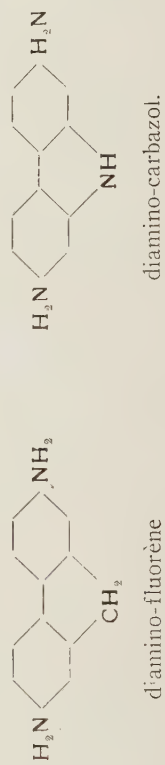
(2) *Lieb. Ann.* 1874, t. 174, p. 227.

Ci-dessous, un tableau indiquant comparativement les propriétés de la benzidine et de la benzidine sulfone.

BENZIDINE	BENZIDINE SULFONE
Point de fusion..... 128°.	327-327°
Couleur..... Incolore.	Jaune vif.
Forme des cristaux..... Petites feuilles brillantes.	Fines aiguilles.
Solubilité du sulfate..... Insoluble.	Assez soluble dans l'eau chaude.
Fluorescence en solution alcoolique ou acétonique..... Pas de fluorescence.	Vive fluorescence verte.
Diazotation d'un seul groupe aminé... Possible.	N'a pas pu être réalisée.

Les nuances des colorants obtenus à partir de la benzidine sulfone tirent nettement vers le bleu, tandis que celles des colorants dérivés de la benzidine, toutes choses égales par ailleurs, sont brunes et rougeâtres.

Quant à la propriété de teindre directement le coton, elle subsiste en ce qui concerne la benzidine sulfone, et d'ailleurs en général, quand, en ortho de la liaison diphenylique de la benzidine, se trouve un pont formé par un groupement divalent, ex.:



IV. — ACIDE BENZIDINE SULFONE DISULFONIQUE

Etant en possession d'une quantité assez importante de benzidine sulfone, il nous a paru bon de répéter les expériences de Griess et Duisberg à ce sujet. Nous désirions particulièrement obtenir l'acide benzidine sulfone disulfonique qui présente un certain intérêt dans la technique des matières colorantes et effectivement, nous avons réussi à l'isoler d'une façon plus rapide que celle utilisée par les auteurs allemands (1) sans que le rendement subisse un fléchissement notable.

La sulfonation de la benzidine sulfone se réalise facilement par l'oléum.

1) Nous avons en premier lieu traité la benzidine sulfone par de l'oléum à 8 % SO_3 libre, dans un ballon à trois tubulures, muni d'un dispositif d'agitation mécanique.

25 grammes de benzidine sulfone (soit environ 1/10 mol. gr.) sont projetés dans 125 grammes d'oléum à 8 %. On chauffe avec agitation pendant 4 heures à 150° .

On verse le liquide noir et épais sur glace (250 gr.) il se forme un abondant précipité gris.

Onessore et obtient une masse qui, d'après Griess et Duisberg, doit contenir les acides mono et di sulfoniques.

Dans le filtrat, au contraire, doivent se trouver les acides tri et tétra sulfoniques beaucoup plus solubles.

La masse d'essorage est dissoute dans la soude en vue de séparer la benzidine sulfone éventuellement inattaquée.

On n'en observe d'ailleurs qu'une très petite quantité.

Après filtration, la solution sodique est acidifiée par 100 cc. d'acide acétique. Il se produit un abondant précipité P (le filtrat acidifié par 50 cc. ClH donne un précipité peu abondant p.)

Le précipité P doit être, d'après Griess et Duisberg, de l'acide benzidine sulfone monosulfonique. Nous le lavons plusieurs fois à l'eau et obtenons alors un produit clair très difficilement soluble dans l'eau.

Sur ce produit nous avons fait le dosage de carbone et d'hydrogène.

Calculé pour l'acide monosulfonique	Trouvé
C % = 44,03	43,15
H % = 3,06	3,3

(1) Loc. cit; voir aussi Friedlaender, t. I, p. 499.

Nous avons calciné le produit en creuset de platine pour obtenir les cendres qui ne représentent que 0,9 %.

Il semble donc qu'on soit en présence d'acide benzidine sulfone monosulfonique presque pur.

Quant au précipité p., peu abondant, nous l'avons dissous dans l'eau et reprécipité par ClH, puis mis à sécher.

Nous y avons dosé le soufre :

S % = 22,7. Calculé pour acide disulfonique : 23,64.

La sulfonation semble, dans ce cas n'avoir abouti qu'à une formation importante d'acide monosulfonique.

2) En vue d'obtenir en quantité notable l'acide benzidine sulfone disulfonique, nous avons employé un oléum de titre plus élevé.

25 grammes de sulfone sont dissous dans 150 grammes d'oléum à 14 %.

On chauffe 4 heures à 130-135°, avec agitation mécanique et on verse ensuite sur glace (300 grammes). Il se forme un précipité qu'on essore et traite par une solution de soude à 20 % jusqu'à dissolution complète.

Après forte alcalinisation et repos d'une nuit, nous avons observé une *magnifique cristallisation en fines aiguilles jaunes* feutrées, baignant dans un liquide brun noirâtre.

On essore et fait cristalliser plusieurs fois ce produit dans l'eau, soit A.

Quant au filtrat (environ 350 cc.) il est traité comme suit :

Acidification avec 30 cc. CH₃ COOH : pas de précipité ;

Addition de 75 cc. ClH concentré : il se forme un précipité qu'on essore et dissout dans la soude 10 %, et on fait recristalliser ce sel de sodium dans l'eau, soit B.

Le précipité A, recristallisé, se présente sous forme de très fines aiguilles d'un jaune intense. Il est séché sous vide sulfurique. On en a obtenu 18 grammes.

Eau de cristallisation :

1 gramme séché sous vide sulfurique perd, après chauffage de plusieurs heures à 130°, 0 gr. 0721.

Nous avons donc 7,21 % d'eau de cristallisation.

Le disulfonate de sodium renferme à l'état anhydre :

C % = 32

H % 1,8 %.

S % = 21,3.

et l'acide libre : C % = 35,47.

S % = 23,64.

Or, nos résultats d'analyse sont les suivants :

Analyse.

1. Substance — 0,1931

CO₂ — 0,2304 C % = 32,5

H₂O — 0,0401

2. Substance — 0,2380

SO₄ Ba = 0,3899 S % = 22,5.

Cendres. — En SO₄ Na₂, le sel disodique, de poids moléculaire 450 devrait donner 31,5 % de cendres.

Deux déterminations nous ont donné ici pratiquement 30 %.

Il semblerait que malgré les nombreuses recristallisations dans l'eau qui ont été faites, le sel disodique soit accompagné d'un peu d'acide libre ou de sel monosodique.

Sur le produit B, nous avons dosé le soufre et le sodium à l'état de sulfate.

Substance 0,2005

SO₄ Ba 0,2945.

Trouvé : S % = 20,5

Cendres (en SO₄ Na₂)

Trouvé : 32,3 %

On peut admettre que les produits A et B sont du disulfonate de sodium de la benzidine sulfone.

En tout nous en avons obtenu 23 grammes.

Le rendement de l'opération en produit isolé est donc de 51 %.



CHAPITRE II

Réaction de Sandmeyer appliquée à la benzidine sulfone.

Dihalogéno-diphénylène-sulfones

Nous avons vu précédemment que les groupes aminogènes de la benzidine sulfone pouvaient être facilement remplacés par des atomes d'hydrogène.

On peut également avec succès, éliminer ces groupements et les remplacer par des atomes d'halogène par tétrazotation et décomposition du tétrazo en milieu approprié (1), toutefois l'application de la réaction de Sandmeyer à la molécule de benzidine sulfone ne va pas sans quelque difficulté.

Il convient de partir de benzidine sulfone convenablement purifiée, et de surveiller avec soin la tétrazotation. Malgré tout, la réaction normale est accompagnée de réactions secondaires qui rendent pénible la purification des produits obtenus, souillés notamment d'impuretés colorées, leur communiquant une teinte jaune- kaki plus ou moins foncée, impuretés qu'il n'est pas possible d'éliminer par des cristallisations fractionnées, bien que pratiquées dans divers solvants (toluène et acide acétique en particulier, et même après ébullition prolongée avec du noir animal ou végétal).

Nous avons alors employé la méthode de sublimation qui nous a donné, dans cette série, d'excellents résultats (2).

(1) Au point de vue matériel, remarquons qu'il faut prendre la précaution d'opérer dans des vases de capacité suffisamment grande pour pouvoir contenir les mottes qui se forment en quantité abondante.

(2) A titre d'indication, l'appareil de sublimation était constitué: 1° par une assiette spéciale en faïence, assez épaisse, percée en son centre d'un trou permettant d'y placer un creuset, et à la périphérie de laquelle se trouvait une gouttière circulaire munie d'un orifice d'écoulement; 2° par une calotte sphérique en verre, placée sur l'assiette et sur laquelle on faisait couler un lent courant l'eau; 3° Par le creuset. La matière chauffée dans le creuset se sublimait, et venait se déposer en neige particulièrement blanche sur l'assiette, autour du creuset.

Dans ces conditions, le produit de réaction brut, mais lavé et séché, d'une teinte jaune plus ou moins foncée, peut être soumis directement à la sublimation, sans cristallisation préalable, et on obtient alors la substance cherchée sous forme de flocons très légers, d'un blanc immaculé constitués par des cristaux microscopiques, mais que nous avons pu observer à l'œil nu dans une expérience de sublimation poussée un peu rapidement, dans laquelle des vapeurs sortaient de l'orifice de l'appareil à sublimer. Sur le trajet d'un rayon de soleil, nous avons observé latéralement un scintillement provenant d'une infinité de petites facettes cristallines, mobiles, et réfléchissantes.

I. — DICHLORODIPHÉNYLÈNE-SULFONE

Préparation. — On dissout à chaud 10 grammes de benzidine sulfone dans 60 cc. d'acide chlorhydrique à 10 %, additionnés de 50 cc. d'eau, puis on précipite le chlorhydrate par addition de 20 cc. d'acide chlorhydrique concentré et refroidissement simultané par de la glace. On obtient ainsi une bouillie grise.

On pousse le refroidissement jusqu'à une température inférieure à + 5° puis on tétrazote avec la quantité théorique de nitrite de soude (nous avons employé une solution de nitrite à 130 gr. au litre et en avons ajouté 43 cc.) en agitant constamment et en refroidissant.

Il convient d'observer des précautions au cours de la diazotation : il faut ajouter le nitrite goutte à goutte, veiller à ce que la température se tienne aux environs de 5° et qu'en tous cas elle ne dépasse jamais 8 à 10° ; en fin d'opération, s'assurer de la réaction positive au papier iodo-amidonné (sinon on rajoute un très léger excès de nitrite), et enfin, qu'une goutte de la solution diazoïque diluée dans l'eau donne un liquide clair. On prépare d'autre part, dans un ballon de 5 litres, à col large, une solution de 5 grammes de Cl_2Cu_2 en pâte dans environ 500 cc. d'acide chlorhydrique concentré (cette solution est jaune-verdâtre). On y verse rapidement le tétrazo qui se présente sous forme d'un liquide trouble intensément coloré en brun-rouge.

On observe instantanément la formation de mousses énormes couleur brun-clair ; on agite, et chauffe ensuite au bain-marie bouillant pendant environ une demi-heure, pour terminer la réaction s'il y a lieu, puis on

décante la partie liquide et on introduit de l'eau dans le ballon, qu'on agite ensuite vigoureusement pour pouvoir en faire sortir les mousses. Onessore, lave à l'ammoniaque afin d'éliminer le chlorure cuivreux, à l'eau, et enfin on sèche à l'étuve. Dans ces conditions le poids de produit brut obtenu est de 10 grammes.

Rendement de l'opération = 85 %.

Pour obtenir la dichloro-diphénylène sulfone pure, on sublime ensuite (1) comme il a été indiqué, le produit brut, d'un jaune-brun; on obtient ainsi des flocons d'un blanc magnifique qu'il est facile de transformer ultérieurement en cristaux macroscopiques.

Propriétés. — La dichlorodiphénylène sulfone est une substance blanche soluble dans le benzène, l'acide acétique, l'alcool. Cristallisée du benzène, en fines aiguilles formant à l'essorage un feutrage, elle fond à 295-296°.

Comme nous venons de le voir, elle possède la propriété de se sublimer facilement.

Analyses.

Dosage carbone et hydrogène

		Trouvé:
1. Subst.: 0,1850	CO ₂ = 0,3440	C % = 50,7
	H ₂ O = 0,0396	H % = 2,26
Calculé pour	C ₁₂ H ₆ O ₂ Cl ₂ S	C % = 50,52
		H % = 2,1

Dosage de chlore

		Trouvé:
2. Subst.: 0,1437	ClAg = 0,143	Cl % = 24,51
Calculé pour	C ₁₂ H ₆ O ₂ Cl ₂ S	Cl % = 24,9

Dosage du soufre

		Trouvé:
3. Subst.: 0,1838	SO ₄ Ba = 0,1533	S % = 11,45
Calculé pour	C ₁₂ H ₆ O ₂ Cl ₂ S	S % = 11,22

(1) Rendement de la sublimation dans ce cas: 50 %.

II. — DIBROMODIPHÉNYLÈNE-SULFONE

On dissout à chaud 10 grammes de benzidine sulfone dans 15 cc. BrH 48 % + environ 75 cc. d'eau, et on précipite le bromhydrate par addition de 20 cc.. BrH 48 %, et refroidissement simultané.

On fait ensuite la tétrazotation comme dans le cas précédent, en observant les mêmes précautions.

Le diazo est versé dans un ballon de 5 litres, contenant environ 350 cc. BrH 48 % et quelques grammes de $\text{Br}_2 \text{ Cu}_2$ (cette solution présente une jolie coloration lie de vin). Il se produit immédiatement des mousses dues à la décomposition du diazo. On agite, puis on chauffe ensuite environ une demi-heure au bain-marie pour compléter la décomposition dans le cas où celle-ci n'aurait pas été totale à froid. On traite ensuite comme précédemment.

Quantité de produit brut obtenu = 13 grammes.

Rendement de l'opération = 85 %.

On effectue ensuite la sublimation qui permet d'obtenir en procédant avec précaution, un produit blanc,

Rendement de la sublimation. — On obtient facilement un rendement de 55 %. La façon dont la sublimation est conduite joue un grand rôle. Ainsi dans une opération particulièrement soignée et qui a duré 5 heures, nous avons obtenu à partir de 2,5 grammes de produit brut jaune 1,85 gramme de dibromodiphénylène sulfone sous forme d'une belle neige blanche, ce qui représente un rendement de 76 %.

Dans ce cas, le rendement à partir de la benzidine sulfone mise en œuvre est donc de 65 %.

Propriétés. — La dibromodiphénylène sulfone est une substance blanche soluble dans le benzène et l'acide acétique d'où nous l'avons fait cristalliser pour obtenir finalement de fines aiguilles dont le point de fusion est de 312-313°.

Nous avons comparé notre produit avec la dibromodiphénylène sulfone obtenue par MM. Courtot et Chang Chao Lin (1) par sulfonation directe du 4-4' dibromo-diphényle.

Ces auteurs indiquent, comme point de fusion, 315°.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1931, t. 29, p. 1047.

Nous n'avons pu élever le point de fusion de notre sulfone au-delà de 313°.

Mais nous avons fait un mélange intime des deux produits et avons constaté que le point de fusion du mélange ne s'abaissait pas (313-314°).

On peut donc conclure à l'identité des deux produits, celle-ci étant encore confirmée par l'examen des spectres d'absorption.

Analyses.

Dosage carbone et hydrogène

Subst.:	0,2084	CO ₂ = 0,2935	Trouvé: C % = 38,41
		H ₂ O = 0,0353	H % = 1,88
Calculé pour	C ₁₂ H ₆ O ₂ Br ₂ S	C % = 38,5	
		H % = 1,6	

Dosage du Brome

Subst.:	0,0599	BrAg = 0,0602	Trouvé: Br % = 42,77
Calculé pour	C ₁₂ H ₆ O ₂ Br ₂ S	Br % = 42,78	

Dosage du soufre

Subst.:	0,2274	SO ₄ Ba = 0,1447	Trouvé: S % = 8,53
Calculé pour	C ₁₂ H ₆ O ₂ Br ₂ S	S % = 8,55	

Remarque. — Lors des premiers essais de préparation de la dibromodiphénylène sulfone à partir de la benzidine sulfone nous ne parvenions pas à obtenir un produit pur.

Nous effectuions la diazotation en milieu sulfurique et nous n'employions pas la sublimation comme méthode de purification du produit brut obtenu. Ainsi nous ne pouvions obtenir la sulfone blanche malgré nos essais de décoloration avec du noir animal.

Dans une de nos expériences nous obtinmes un produit cristallisant du toluène en petites aiguilles très fines, jaune-paille et fondant à 307°. Une nouvelle cristallisation n'élevait pas le point de fusion. A l'analyse, ce produit donnait un pourcentage de carbone plus fort que celui correspondant à une dibromodiphénylène sulfone, ainsi :

C % Trouvé 40,4
40,34.

au lieu de C % calc. 38,5.

De même, la teneur en soufre était trop forte également.

Nous essayâmes alors de modifier les conditions de décomposition du diazoïque en ajoutant à sa solution du bromure de potassium et de la poudre de cuivre; mais de cette manière, nous n'obtinmes pas un produit plus pur, bien au contraire.

III. — DIIODODIPHÉNYLÈNE SULFONE

Cette préparation diffère légèrement des deux premières, en ce qui concerne le mode de décomposition du dérivé tétrazoïque.

En effet, dans ce cas il est inutile de préparer une solution iodhydrique d'iodure cuivreux: il suffit de verser la solution tétrazoïque dans une solution d'iodure de potassium en excès.

Mode opératoire. — On dissout à chaud 10 grammes de benzidine sulfone dans 60 cc. de ClH 10 % additonnés de 30 cc. d'eau bouillante. On précipite ensuite le chlorhydrate par 20 cc. de ClH concentré et refroidissement simultané. On diazote avec une solution de nitrite de sodium, à 130 grammes au litre comme précédemment (voir page 28) puis on décompose le tétrazo en le versant dans une solution contenant un excès d'iodure de potassium. La décomposition est immédiate: il y a formation de mousses importantes colorées fortement en brun par suite de mise en liberté d'iode.

On traite par une solution d'hyposulfite de sodium; par chauffage la masse s'éclaircit: elle passe au brun-orangé clair. On lave à l'eau plusieurs fois, à l'acide chlorhydrique 10 %, à la soude 10 %; à l'eau encore, et on sèche.

En procédant ainsi, on obtient 14 grammes de produit brut. Le rendement, calculé sur ce produit, atteint donc 74 %.

Pour la purification ultérieure, nous avons essayé d'employer la sublimation qui nous avait si bien réussi dans les cas précédents.

Mais, placé dans les mêmes conditions, le produit se décompose en ne donnant qu'un sublimat insignifiant accompagné de mise en liberté d'iode: la cloche à sublimation se remplit de vapeurs violettes.

Toutefois en opérant sous vide, nous sommes arrivés à limiter la décomposition. L'appareil était constitué de deux petits ballons à col large réunis par un tube de verre coudé; le premier ballon chauffé, soit au bain de sable, soit avec grande précaution à feu nu, le ballon récepteur lui, étant refroidi par un linge humide et comportant la prise de vide.

Dans ces conditions nous avons pu recueillir, non sans difficulté, la diiododiphénylène sulfone qui se déposait dans certaines zones du ballon récepteur. Toutefois le rendement de cette opération nous a paru médiocre.

Propriétés. — La diiododiphénylène sulfone est une substance blanc-jaunâtre soluble dans le benzène, le toluène, l'acide acétique. Cristallisée de ce dernier, elle se présente sous la forme de fines aiguilles fondant à 282° .

Analyse.

I. — *Dosage carbone et hydrogène*

Subst.:	0,1635	$\text{CO}_2 = 0,1848$	
		$\text{H}_2\text{O} = 0,0202$	
Trouvé C %	= 30,81	Calculé pour	C % = 30,76
H %	= 1,37	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{I}_2\text{S}$	H % = 1,3

II. — *Dosage d'iode*

Subst.:	0,1153	I Ag = 0,1167	
Trouvé: I %	= 54,71	Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2\text{I}_2\text{S}$:	I % = 54,27



CHAPITRE III

Ouverture du cycle médian des dihalogéno-diphénylène-sulfones. Dérivés halogénés et sulfonés du diphényle.

L'ouverture du cycle médian de la diphénylène-sulfone par fusion alcaline, a été réalisée en 1920 par Weissgerber et Krüber (1), qui ont obtenu de cette façon le 2-hydroxydiphényle, poussant donc la réaction jusqu'à son dernier stade. Cette méthode a d'ailleurs permis à ces chimistes d'établir la constitution de la diphénylène sulfone, corps connu depuis longtemps par les belles recherches de Graebe, mais de constitution jusqu'alors incertaine.

Il est possible, en prenant des précautions, de s'arrêter, dans cette « fusion alcaline », au terme intermédiaire, l'acide diphényle-2-sulfonique et, à partir des dihalogénodiphénylène sulfones, aux acides dihalogénodiphényle 2-sulfoniques, composés que l'on ne peut pas obtenir en soumettant les dérivés dihalogénés para para' du diphényle à l'action des agents de sulfonation ainsi que l'ont montré MM. Courtot et Chang Chao Lin (2).

L'ouverture de la dibromo-diphénylène-sulfone provenant de l'oxydation du dibromo-diphénylène-sulfure (préparé lui-même par bromuration directe du sulfure de diphénylène) a d'ailleurs été réalisée dernièrement par MM. Courtot et Chaix (3). Ces auteurs ont obtenu un acide dibromo-diphényle sulfonique qui, après ablation du groupe sulfonique et traitement ultérieur, en tube scellé, par l'ammoniaque sous pression, en présence de chlorure cuivreux, a donné un corps qui s'est révélé identique au 3-3' diamino diphényle.

En ce qui concerne les para-para'dihalogéno-diphénylène-sulfones

(1) Ber, 1920, t. 53, p. 1566.

(2) Courtot et Chang Chao Lin. *Bulletin Société Chimique*, 1931, t. 49, p. 1047.

(3) Courtot et Chaix. *C. R.*, 1931, t. 192, p. 1667.

nous avons réalisé la transformation en acides sulfoniques de la manière suivante (1) :

La soude caustique en poudre (2) et la dihalogéno sulfone (dans un rapport pondéral de 4 à 1) sont intimement mélangées et empâtées avec quelques cc. d'eau. Puis on porte à la température convenable (190-200° pour la dichloro sulfone; 200-210° pour les dibromo et diiodo sulfones), en agitant constamment. On opère dans un creuset de nickel chauffé par un bain d'alliage fusible.

Peu à peu la masse jaunit et brunit. A un moment donné, elle se sépare en deux phases plus ou moins distinctes; une partie fluide, transparente (soude) et une partie brune, gommeuse, qui constitue le produit cherché.

On verse sur une plaque en porcelaine. Lorsque c'est possible, on sépare les grumeaux de produit brun de la soude, et on les dissout dans de l'eau. Sinon, on fait passer le tout dans un bécber, acidifie avec précaution par ClH concentré et en refroidissant avec de la glace. Généralement l'acide sulfonique se rassemble alors à la surface, sous forme d'une masse gommeuse grisâtre. On le fait passer dans un bécber, ajoute quelques cc. de soude 1/10, et de l'eau en quantité suffisante pour le dissoudre.

On filtre sur essoreuse le liquide chaud pour séparer la sulfone inattaquée, et on refroidit lentement le filtrat. On observe alors la cristallisation du sulfonate en belles aiguilles, quelquefois légèrement jaunâtres; dans ce cas, il suffit de faire recristalliser celles-ci de l'eau pour les obtenir parfaitement blanches.

Notons que le terme de fusion alcaline semble impropre à désigner ces opérations. En effet, d'abord la température de fusion de la sulfone n'est pas atteinte et ensuite la masse n'est liquide que parce qu'on a ajouté un peu d'eau, ce qui a eu pour effet de fluidifier la soude; de plus le terme de fusion alcaline est en général réservé au remplacement du groupement SO_3H par un groupement hydroxyle.

(1) Cette opération étant délicate, nous croyons utile de la décrire en détail.

(2) Il est en effet beaucoup plus pratique de faire un mélange homogène à froid en employant la soude caustique en poudre, que de projeter la sulfone dans le creuset en cherchant à l'incorporer à la soude hydratée fondue à température élevée. On évite ainsi les projections éventuelles, les mousses et surtout le manque d'homogénéité, cause importante de diminution de rendement.

I. — OUVERTURE DE LA DICHLORO-DIPHÉNYLÈNE-SULFONE

Nous avons fait plusieurs opérations, chacune portant sur 2 grammes de substance.

Au début du chauffage, la masse est blanche, ou à peine jaunâtre, selon la pureté de la sulfone employée. Vers 180°-190°, elle prend une teinte café au lait, et ensuite un peu plus foncée. Après quelques minutes, on observe que la masse devient presque subitement hétérogène (la séparation des phases est totale): il se produit des grumeaux bruns, visqueux, qui rendent très imparfait le contact avec la soude fondue, fluide et quasi incolore. C'est sans doute, en partie du moins, à un enrobage dans ces grumeaux, que l'on doit attribuer la présence de sulfone inaltérée, qu'on constate assez souvent lors du traitement ultérieur.

Voici le bilan de deux opérations :

1) Dichloro-diphénylène-sulfone (1).	2	gr.
Sulfonate cristallisé pur (2).	1,4	gr.
Sulfonate brun incristallisable.	0,3	gr.
Dichloro-diphénylène-sulfone inattaquée.	0,3	gr.
2) Dichloro-diphénylène-sulfone.	2	gr.
Sulfonate cristallisé pur.	1,35	gr.
Sulfonate résineux incristallisable.	{ quelques / décigrammes	
Dichloro-diphénylène-sulfone inattaquée.	{ quantité / inappréciable	

Dichloro-diphényle-sulfonate de sodium

Cristallisé de l'eau où il est très soluble, le 4-4'-dichloro-diphényle-2-sulfonate de sodium (3) se présente sous forme de belles aiguilles blanches.

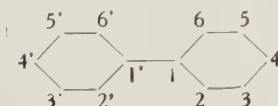
Il possède une saveur amère très marquée. Calciné à petit feu, il dégage des vapeurs à odeur d'anis.

Eau de cristallisation: On soumet ce sel à la dessiccation sous vide sul-

(1) Sublimée, blanche.

(2) Produit blanc, cristallisé.

(3) Numération du diphényle :



on considère aussi souvent les positions ortho, méta et para, ortho' méta' et para' par rapport à la liaison diphenylique.

furique, pendant douze heures, puis on en prélève 0,2 gr. qu'on porte, en étuve, à 120°, jusqu'à poids constant. Dans ces conditions, 0,2 gr. de dichloro diphényle sulfonate perdent 0,0108 gr. d'eau, ce qui correspond à une molécule d'eau de cristallisation.

Dosage du sodium

Subst. : 0,1664	
SO ₃ Na ₂ = 0,0356	Trouvé : Na % = 6,93
Calculé pour C ₁₂ H ₇ O ₃ Cl ₂ SNa :	Na % = 7,07

Dosage carbone et hydrogène

Subst. : 0,1507	Trouvé : C % = 43,99
CO ₂ = 0,243	H % = 2,3
H ₂ O = 0,0312	
Calculé pour C ₁₂ H ₇ O ₃ Cl ₂ SNa :	C % = 44,3
	H % = 2,15

Pour caractériser cet acide, nous avons préparé le sulfochlorure et la sulfamide correspondants.

Sulfochlorure.

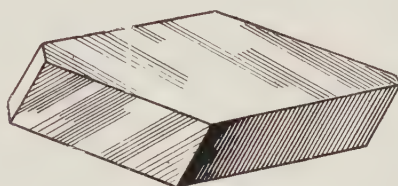
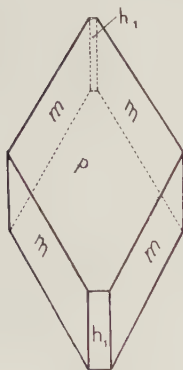
On mélange intimement dans un mortier 4,6 grammes de dichlorodiphénylsulfonate de Na avec un excès de pentachlorure de phosphore. Il y a échauffement et la masse devient pâteuse. On fait passer dans un petit ballon et on chauffe au bain d'huile à 120-130° pendant environ une heure. On laisse refroidir, puis on détache la masse solide du fond du ballon en la fragmentant, et fait passer dans un bécber contenant de la glace. On écrase les grumeaux et on agite : il se forme une huile jaunâtre, très dense (1). Au bout d'un quart d'heure, l'huile se prend en masse.

On pulvérise sous l'eau, essore, lave plusieurs fois à l'eau froide, puis finalement on sèche sous vide sulfurique. Le poids de produit ainsi obtenu est de 3,7 gr.

(1) Nous avons souvent observé dans cette série cette forme huileuse des sulfochlorures.

Ce sulfochlorure est soluble dans l'acide acétique, d'où on peut le faire cristalliser. Point de fusion: 75° . Les cristaux sont des prismes courts, monocliniques, présentant les faces m du prisme et les faces p et h_1 , telles que :

$$m \ m = 111^{\circ} 55' \qquad p \ h_1 = 64^{\circ} 20' (1)$$



Analyse.

Dosage carbone et hydrogène

Subst. : 0,1552	CO ₂ = 0,2525	Trouvé: C % = 44,4
	H ₂ O = 0,0332	H % = 2,39
Calculé pour	C ₁₂ H ₇ O ₂ Cl ₃ S :	C % = 44,78
		H % = 2,18

Dosage de soufre et de chlore

Subst. : 0,1325	ClAg = 0,1755	Trouvé: Cl % = 32,75
	SO ₄ Ba = 0,0968	S % = 10,03
Calculé pour	C ₁₂ H ₇ O ₂ Cl ₃ S :	Cl % = 33,12
		S % = 9,95

Sulfamide.

On fait réagir en tube scellé 3 grammes de sulfochlorure finement pulvérisé avec 12 centimètres cubes d'ammoniaque à 22 %. On chauffe quatre heures, à une température d'environ $150-160^{\circ}$.

(1) Nous remercions M. Longchambon, professeur de Minéralogie à la Faculté des Sciences, qui a bien voulu se charger d'effectuer ces déterminations.

(2) Dimensions des arêtes des cristaux en grandeur naturelle: 1 à 2 millimètres.

On ouvre le tube, fait passer le produit de réaction dans un b cher, essore, lave à l'eau et sèche.

On dissout ensuite la sulfamide dans le benzène, d'où elle cristallise par refroidissement en fines aiguilles parfaitement blanches formant un feu-trage et fondant à 155 .

Dosage d'azote

Subst. : 0,2001. Vol. d' N_2 = 8 cc. 4 à 23  sous 740 mm. (Temp. barom. = 20 )

Calculé pour $C_{12}H_9O_2$ N Cl_2S N % = 4,63

Trouvé : N % = 4,57

II. — OUVERTURE DE LA DIBROMODIPHÉNYLÈNE-SULFONE

Elle se réalise suivant le mode opératoire exposé plus haut. Toutefois, nous donnons, ci-dessous, quelques détails relatifs à une opération dont le rendement a été particulièrement élevé.

Dans un mortier, on malaxe 2,5 gr. de dibromodiphénylène sulfone (blanche, sublimée) et 8 grammes de soude caustique en poudre. On ajoute quelques gouttes d'eau. Quant tout est homogène, on fait passer dans le creuset et on porte le bain d'alliage à 205-210 , en agitant constamment. On maintient cette température une dizaine de minutes. La masse prend alors une couleur jaunâtre. On prélève une goutte de matière que l'on fait passer dans un tube à essai, on ajoute de l'eau et on chauffe. On s'aperçoit que tout se dissout en donnant un liquide brun précipitable par CHI_3 ; on arrête donc le chauffage, et on traite ensuite le produit de réaction suivant la manière précédemment décrite page 36.

De cette façon nous avons obtenu 1,84 gramme de dibromodiphényle 2-sulfonate de sodium cristallisé et nous n'avons observé qu'une quantité inappréciable de sulfone inattaquée.

Par ailleurs, voici le bilan d'une autre opération d'un rendement moins élevé :

Dibromodiphénylène sulfone.....	2,5 gr.
Sulfonate obtenu (cristallisé, pur).....	1,4 gr.
Dibromo-diphénylène-sulfone inattaquée.	0,8 gr.

La sulfone récupérée est utilisée dans une nouvelle préparation de sulfonate.

Quand l'opération est poussée trop loin, on obtient un phénol au lieu d'acide sulfonique; on s'en aperçoit à la reprise par l'eau du contenu du creuset; le liquide présente alors des reflets gris-noirâtres. (On

peut d'ailleurs déceler le phénol par copulation avec un diazo, celui de paranitraniline par exemple.)

Comme on le remarque, les rendements ne sont pas constants; il y a lieu de suivre attentivement la réaction, de ne pas dépasser les températures indiquées, et d'observer constamment l'aspect de la masse en fusion.

Remarque — La quantité d'eau à incorporer au mélange dihalogénodiphénylène-sulfone + soude caustique, lors du malaxage, a également son importance: si l'on n'en met pas suffisamment, la masse est difficile à agiter, il se produit des surchauffes au fond et sur les bords du creuset; de plus, il y a à l'extrémité de l'agitateur, agglomération de matière qui ne participe pas ou très peu à la réaction.

Si l'on en met trop, la réaction est longue à se déclencher, toute la chaleur étant d'abord employée à vaporiser l'eau en excès (1); de plus il se produit des bouillonnements qui risquent d'occasionner des pertes de substances et des projections dangereuses.

4-4'-dibromodiphényle-sulfonate de sodium

Par toutes ces propriétés, ce sel rappelle, point par point, le dichlorodiphényle-sulfonate décrit plus haut. Comme lui, il cristallise facilement de l'eau en belles aiguilles blanches renfermant, elles aussi, une molécule d'eau de cristallisation. En effet, 2 décigrammes de ce sel (sel qui avait été préalablement soumis à la dessiccation sous vide sulfurique pendant 12 heures) ont perdu, par chauffage en étuve à 120° jusqu'à poids constant, 0,0087 gr. d'eau, ce qui correspond bien à une molécule d'eau pour une molécule de sulfonate.

Dosage du sodium

Subst.: 0,1242 $\text{SO}_2\text{Na}_2 = 0,0208$ Trouvé Na % = 5,43
Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_3\text{Br}_2\text{S Na}$: Na % = 5,55

Sulfochlorure.

Obtenu par action du pentachlorure de phosphore sur le dibromo diphé-

(1) Dans ce cas, comme on est porté à chauffer davantage le bain d'alliage, il risque de se produire ceci: au moment où l'eau en excès est complètement vaporisée, la masse prend brusquement la température du bain d'alliage et la réaction a lieu souvent trop brutalement, si bien qu'on risque de dépasser le stade acide sulfonique.

nyle sulfonate de sodium (avec un rendement sensiblement quantitatif) il cristallise de l'acide acétique en petites tablettes fondant à 123°.

Dosage du soufre et des halogènes

Subst.: 0,1060 $\text{SO}_4 \text{Ba} = 0,0630$ Trouvé: S % = 8,1

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{ClBr}_2\text{S}$: S % = 7,81

Trouvé: $\text{BrAg} + \text{ClAg} = 0,1363$ #

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{ClBr}_2\text{S} \cdot \text{BrAg} + \text{ClAg} = 0,1343$

Sulfamide.

Elle s'obtient commodément par action de l'ammoniaque en tube scellé, à 150-160°, sur le sulfochlorure finement pulvérisé. Pour la purifier, on la dissout dans le benzène et on obtient par refroidissement des petits cristaux blancs fondant à 188°.

Dosage d'azote

Subst. 0,1876. Vol. d'azote: 6 cc. 3 à 21° sous 747 mm. (Temp. barom. = 20°)

Trouvé: N % = 3,71

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S}$: N % = 3,58

Cyclisation de l'acide para para' dibromo diphenyle ortho sulfonique

Lors de l'explication du mécanisme de formation de la benzidine sulfone, nous avons émis l'hypothèse qu'il se formait d'abord un dérivé sulfoné en ortho de la liaison diphenylique, puis, que, sous l'influence déshydratante de l'oléum, il y avait cyclisation et formation de la sulfone. Etant en possession de l'acide 4-4' dibromodiphenyle 2-sulfonique, nous avons essayé sur ce corps, de réaliser la cyclisation, laquelle doit donner la 2-7-dibromo-diphenylène-sulfone, point de départ de l'opération inverse précédemment décrite page 40.

Le dibromodiphenyle 2-sulfonate de sodium a donc été soumis d'abord à l'action de l'oléum à environ 20 %, à une température de 70-80°, pendant trois heures et sous agitation, mais ceci ne nous a pas conduit au résultat cherché: en effet nous avons observé qu'il s'était formé un produit blanc différent du dibromodiphenyle sulfonate point de départ, produit soluble dans l'eau chaude, mais très modérément, précipitant par refroidissement sous forme de cristaux extrêmement fins donnant au liquide un aspect moiré, et que nous pensons être un sulfonate de dibromo-diphenylène-sulfone.

Il restait à répéter l'opération avec un acide sulfurique moins chargé en SO_3 .

Nous employâmes l'acide sulfurique à 100 % tout en abaissant la température à 60°. Dans ce cas, nous obtînmes alors, après traitement du produit de réaction hydrolysé par une lessive de soude, une substance blanche, insoluble, qui séchée, accusa un point de fusion de 312-313° et qui se révéla identique à la dibromodiphénylène sulfone, issue de la benzidine sulfone par réaction de Sandmeyer.

Le rendement de l'opération en sulfone fut de l'ordre de 30 %. Il est donc établi qu'un acide diphenyle sulfonique en ortho de liaison diphenylique peut, sous l'influence de l'acide sulfurique ou de l'oléum, se cycliser en donnant la sulfone correspondante. Ceci vient à l'appui de l'hypothèse que nous avons faite au sujet du chimisme de la réaction de formation de la benzidine sulfone. Dans ce cas, en effet, et avec les concentrations d'oléum employées, il est très possible que la cyclisation se fasse à partir de l'acide 4-4' diaminodiphényle 2-sulfonique avec un rendement supérieur à celui de l'opération que nous décrivons plus haut.

L'hypothèse d'une action oxydante de SO_3 nous semble donc devoir être écartée.

III. — OUVERTURE DE LA DIODOPHÉNYLÈNE-SULFONE

On suit, pour cette opération, le mode indiqué page 36. Aucun détail particulier n'est à signaler.

Le sulfonate obtenu présente les mêmes propriétés que les dérivés correspondants dichloré et dibromé.

Sulfochlorure. — Il est soluble dans l'acide acétique d'où on l'obtient par refroidissement sous forme de petits cristaux blancs (légèrement jaunâtres à la première cristallisation) fondant à 150-151°.

Analyse.

Dosage du soufre

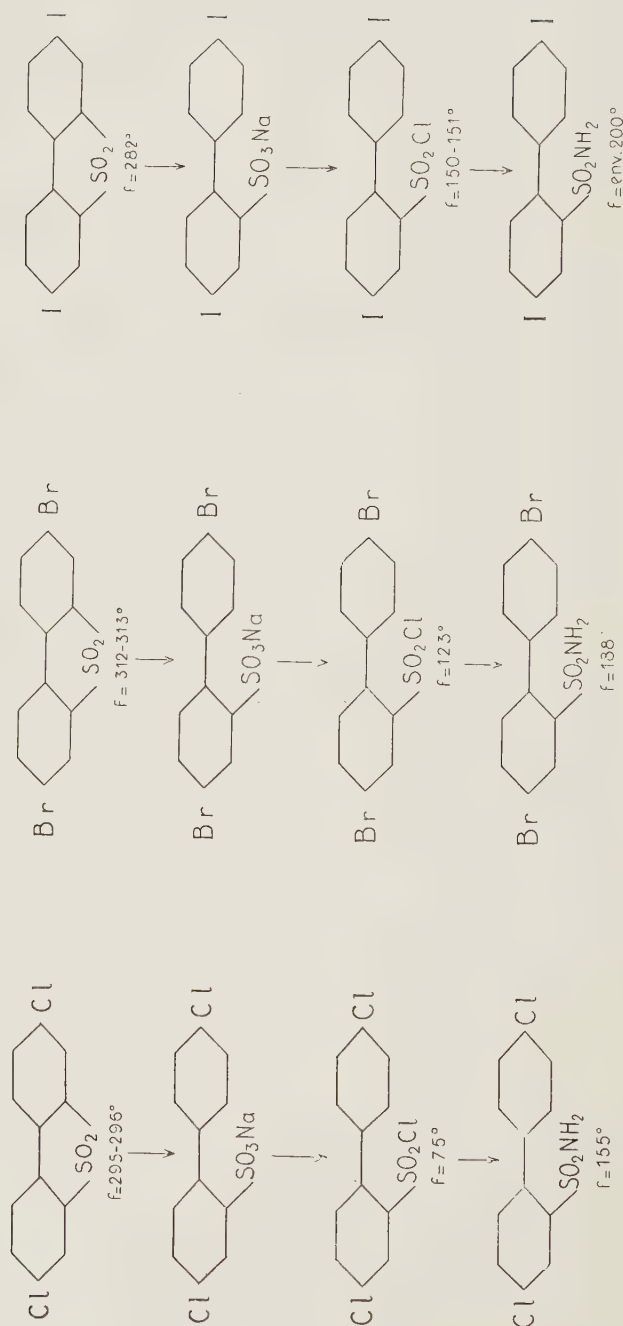
Subst.: 0,1526 $\text{SO}_4\text{Ba} = 0,0662$ Trouvé S % = 5,96
Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{CH}_2\text{S}$ S % = 6,34

Dosage des halogènes

Subst.: 0,1320 Trouvé: $\text{I}Ag + \text{Cl}Ag = 0,1592$
Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_2\text{CH}_2\text{S}$ $\text{I}Ag + \text{Cl}Ag = 0,1604$

Sulfamide. — Obtenue par action de l'ammoniaque, en tube scellé, sur le sulfochlorure, elle fond aux environs de 200°.

Tableau des corps obtenus, à partir de la benzidine sulfone,
par réaction de Sandmeyer, puis par ouverture du cycle médian



CHAPITRE IV

1. - Diazotation unilatérale de la benzidine.
 2. - Sulfonation du chloramino-diphényle.
 3. - Préparation de la 2-chloro diphénylène-sulfone.
 4. - Essai d'ouverture du cycle pentagonal.
-

L'ouverture des dihalogéno-diphénylène-sulfones nous ayant donné de bons résultats et conduit à la description de nouveaux dérivés diphényliques, il nous a paru intéressant de préparer les sulfones monohalogénées corps non décrits jusqu'à présent dans la littérature chimique et de leur appliquer la même réaction.

Deux possibilités s'offrent dans ce cas : le groupement sulfonique peut basculer du côté du noyau portant l'halogène ou au contraire se fixer dans le noyau non substitué.



Nous n'avons pu malheureusement mener à bien la démonstration, vu les difficultés de tous ordres rencontrées dans cette série, notamment difficultés de préparation de la sulfone monohalogénée, et déplorables rendements de la « fusion alcaline ».

Toutefois nous avons été amenés à étudier la monodiazotation de la benzidine [déjà décrite par Taüber (1)] et la sulfonation du para para' chloramino-diphényle qui nous a conduit à des résultats intéressants.

La voie la plus simple pour préparer une monohalogéno-diphénylène sulfone semblait être la diazotation unilatérale de la benzidine sulfone, puisque nous possédions une certaine quantité de ce produit. Malheureusement, dans les conditions où nous avons opéré, cette monodiazotation s'est

(1) E. Taüber. Ber. 1894, t. XXVII, p. 2627.

révélée impossible, comme on le verra plus bas. Nous avons dû préparer du para para' chloramino diphényle et le soumettre à l'action des agents de sulfonation pour tenter d'obtenir une cyclisation analogue à celle qui donne la benzidine sulfone à partir de la benzidine. Disons tout de suite que nous avons obtenu la chloramino-diphénylène-sulfone, mais avec un mauvais rendement. Le groupement aminé de cette molécule a ensuite été éliminé normalement par diazotation et décomposition du diazoïque par l'alcool absolu.

L'obtention de la chloramino-diphénylène-sulfone et de la monochloro-diphénylène-sulfone nous a permis de prendre leurs spectres d'absorption et de les comparer respectivement à ceux de la benzidine sulfone d'une part, et de la dichlorodiphénylène-sulfone d'autre part (voir chapitre V).

Essai de diazotation unilatérale de la benzidine sulfone

Il eut été intéressant, en vue d'obtenir la monochloro-diphénylène sulfone (après ablation d'un groupe aminé) d'appliquer à la benzidine sulfone la diazotation unilatérale, suivie de décomposition en milieu approprié, opération à laquelle se prête fort bien, moyennant quelques précautions, la benzidine (voir plus loin page 49).

On dissout 20 grammes de benzidine sulfone dans 50 cc. d'acide sulfurique concentré puis on verse sur glace pilée, ce qui donne une bouillie grise que l'on étend d'eau.

On ajoute ensuite, en agitant et refroidissant 5, 6 grammes de NO_2Na , c'est-à-dire la quantité théorique correspondant à la diazotation d'un groupe NH_2 . Le liquide devient brun-rougeâtre et petit à petit, plus foncé.

On agite et laisse digérer pendant quatre jours à 0° . A ce moment, il y a un précipité rouge-brun très foncé et un liquide surnageant. On agite le tout et on verse dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. On observe des mousses, on chauffe, on laisse refroidir et essore. On jette le liquide, qui, est très acide et présente une teinte verte. Le précipité sur essoreuse est lavé avec un peu d'eau, puis on l'extrait à l'acide chlorhydrique aqueux chaud. En laissant refroidir, on observe une cristallisation en très fines aiguilles qu'on essore, et dissout dans l'eau tiède. La solution, précipitée par la soude, permet de recueillir un produit jaune, ne contenant pas de chlore, qui, après séchage et cristallisation de l'alcool, présente un point de fusion voisin de 330° et qui n'est autre que la benzidine sulfone.

Les différentes portions étant réunies, on en obtient 8,5 grammes.

D'autre part, il reste, comme résidu des extractions, un insoluble brun qui, séché, représente 9,5 grammes.

Une partie de ce produit, soumise à la sublimation, donne une substance en flocons blancs $f = 295^\circ$ et qui n'est autre que la dichloro-diphénylène-sulfone.

Il n'y a donc pas eu échange de groupes entre la benzidine sulfone et son dérivé tétrazoïque (différence avec la benzidine).

Plusieurs autres essais, répétés en changeant légèrement les conditions expérimentales (dilutions, temps, température) ne nous ont pas permis de déceler la formation de chloramino-diphénylène sulfone.

Il nous a donc fallu abandonner cette voie.

C'est alors, qu'étant donné la relative facilité d'obtention du chloramino diphényle, nous avons pensé à préparer une certaine quantité de ce produit, puis à le soumettre aux agents de sulfonation.

DIAZOTATION UNILATÉRALE DE LA BENZIDINE

Cette opération a été réalisée pour la première fois par Taüber (1).

Voici d'ailleurs comment s'exprime cet auteur à ce sujet :

« Parmi les diamines aromatiques, celles dans lesquelles les groupes aminés n'occupent pas la position ortho ou méta l'un par rapport à l'autre, se laissent en général transformer facilement par l'acide nitreux en combinaisons tétrazoïques.

« Mais les groupes aminés ne sont pas transformés en groupes diazo l'un après l'autre, c'est-à-dire, que si l'on ne fait agir qu'une molécule d'acide nitreux sur une molécule de diamine, il n'y a pas seulement une seule fonction amine diazotée, mais au contraire à peu près la moitié de la diamine est transformée en combinaison tétrazoïque pendant que l'autre moitié reste, en plus grande partie, inaltérée.

« La benzidine se comporte de cette manière vis-à-vis de l'acide nitreux. Aussi ici obtient-on, par action d'une seule molécule d'acide nitreux, principalement du tétrazodiphényle, cependant qu'une quantité correspondante de benzidine reste inaltérée; seulement quelques centièmes de la base employée sont transformés en aminodiazodiphényle.

« A cause de la place importante occupée par la benzidine dans la fabri-

(1) E. Taüber. Über die einseitige Diazotirung des Benzidins Ber. 1894, t. XXVII p. 2627.

cation des matières colorantes, on s'explique facilement que des essais aient été tentés pour la diazotation unilatérale de ce composé.

« Dans les D. R. P. N^{os} 51576 et 52661 se trouvent consignés les résultats de tels essais.

« Le procédé préconisé par ces deux brevets consiste essentiellement en ceci : on traite en milieu aqueux le chlorhydrate de benzidine, en l'absence d'acide chlorhydrique libre, par la quantité de nitrite de soude correspondant à une molécule et on fait digérer ensuite la combinaison aminodiazotique obtenue, séparée sous forme d'un précipité brun, avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle entre en solution.

« Comme la méthode indiquée ici superficiellement n'est pas décrite dans la littérature scientifique, je n'ai à en discuter ni la valeur, ni la priorité (D. P. R. 51576) et je mentionnerai seulement que la formation d'aminodiazodiphényle par cette voie est certaine.

« J'ai trouvé, il y a déjà quelques années, une méthode rationnelle pour la diazotation unilatérale de la benzidine qui, comme je le crois, présente un intérêt particulier et qui m'a donné de bons résultats.

« Elle consiste en l'action d'un sel de paratétrazodiphényle sur une quantité équimoléculaire d'un sel de benzidine en solution aqueuse.

« Il se produit alors entre un groupe aminé et un groupe diazo, un échange de positions qui, à une température de 10-20° exige environ 2 à 3 jours. Une faible décomposition a toujours lieu, de sorte qu'on obtient un rendement de 80-90 % du rendement théorique.

« Il semble qu'on ait le droit de généraliser la méthode, compte tenu de la stabilité des combinaisons diazoïques envisagées, car la réaction réclame un temps passablement long, de telle sorte que les combinaisons diazoïques peu stables souffrent de décomposition avant que la migration d'un des groupes diazo ait pu s'accomplir. »

E. Taüber décrit ensuite en détail la préparation du chlorure d'aminodiphényle diazonium, du para-hydroxy-para'-amino-diphényle et de deux dérivés de ce dernier dont le para-éthoxy-para'-acétamino diphényle :



qui possède des propriétés physiologiques semblables à celles de la phénacétine, fait qu'il paraît logique de rattacher à l'analogie de constitution de ces deux composés.

Par la suite, Gelmo (1) appliquant cette méthode, a préparé les dérivés halogénoaminés para para' du diphenyle.

Nous référant aux indications de Taüber et de Gelmo, nous avons opéré de la façon suivante :

On dissout 23 grammes de benzidine (c'est-à-dire 1/8 de molécule gramme) dans 300 cc. d'eau bouillante additionnée de 45 cc. de ClH à 22 %.

On refroidit sous agitation et on ajoute encore 45 cc. de ClH à 22 % ce qui a pour effet de précipiter le chlorhydrate de benzidine sous la forme d'une bouillie grise extrêmement fine et apte à la diazotation. On diazote alors, en maintenant la température au-dessous de 10°, avec 17,5 gr. de No_2Na dissous dans 100 cc. d'eau. On s'assure, par la touche au papier iodo amidonné, que la diazotation est complète.

On a préparé par ailleurs une solution de 23 grammes de benzidine dans 300 cc. d'eau bouillante additionnés de 50 cc. de ClH 22 % et on refroidit jusqu'à environ 25-30°, en ayant soin qu'il ne se produise aucune cristallisation.

On mélange les deux solutions, en agitant, dans un vase qui est placé, entouré de glace pilée, dans une bassine et le tout est abandonné dans une glacière pendant deux jours et demi (2) (on agite de temps en temps). Effectuant alors un prélèvement, on n'observe plus de précipité avec l'acide sulfurique dilué (absence de sulfate de benzidine).

On filtre ensuite le liquide, intensément coloré en brun, et on le verse dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux (3). On observe des mousses abondantes dues au dégagement d'azote provenant de la décomposition du diazo. On chauffe, puis on laisse refroidir et essore. On obtient alors une masse grise, que l'on lave avec peu d'eau pour éliminer le chlorure de cuivre et on fait cristalliser le chlorhydrate de chloramino diphenyle brut de l'eau chaude acidulée par un peu d'acide chlorhydrique. On essore, met en suspension dans l'eau le chlorhydrate, neutralise et rend

(1) P. Gelmo. — Ber, 1906, t. XXXIX, p. 4175.

(2) E. Taüber (loc. cit.) note à ce propos, que si l'on fait des prises de temps en temps et qu'on les traite par l'acide sulfurique dilué, on observe que la quantité de sulfate de benzidine précipitée diminue d'heure en heure : déjà après vingt-quatre heures cette quantité représente, dit-il, moins de 30 % de celle que l'on observait au début.

(3) Nous avons toutefois réservé un petit volume de liquide, le traitant pour obtenir le parahydroxy-para'amino-diphenyle. Nous avons finalement isolé ce dernier après de nombreux traitements, et avons pu le faire cristalliser de l'aniline sous forme de fines paillettes légèrement brunes $f = 273^\circ$, ce qui est bien le point de fusion donné par Taüber.

légèrement alcalin tout en portant à 50°, ce qui donne la base sous l'allure d'une masse terreuse brune.

On dissout la base dans l'alcool aqueux (alcool à 95° : 2/3 ; eau : 1/3 — en volume) et on porte à l'ébullition, après addition de noir animal. On obtient, par cristallisation un produit présentant une teinte claire rose-jaunâtre et fondant à 131°.

Le poids de produit obtenu étant de 32 grammes, il en résulte que le rendement de l'opération atteint 63 % du rendement théorique.

Par de nouvelles cristallisations le point de fusion s'élève et atteint 134° (point donné par Gelmo).

Par action de l'anhydride acétique, nous avons préparé le dérivé acétylé et nous avons vérifié que ce corps possédait le même point de fusion que celui décrit par Gelmo, c'est-à-dire 245°.

Dosage du groupe aminé. — On prélève 1 gramme de produit que l'on diazote en milieu chlorhydrique par NO_2Na titré. Nous avons employé 4,8 cc. de NO_2Na à 67,6 grammes par litre.

NH_2 %	Trouvé : 7,52
Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NCl}$	: 7,86

Remarques. — E. Taüber indique de laisser digérer les solutions réunies de tétrazo de benzidine et de chlorhydrate de benzidine à une température de 10-20°.

A notre avis, il est préférable d'abaisser davantage la température ; ainsi, à temps d'abandon égal, on diminue considérablement la quantité de résines qui peuvent se former. On les rencontre, ces résines, au moment où on dissout la base qui vient d'être précipitée de son chlorhydrate, dans l'alcool aqueux en vue de la faire cristalliser.

Elles se rassemblent alors au fond du ballon sous la forme d'une masse visqueuse, noire, se concrétant rapidement, et se transforment ainsi en grumeaux noirs, friables.

Tout ce que nous pouvons en dire, c'est que les dites résines présentent un caractère basique, puisqu'elles s'étaient dissoutes avec le chlorhydrate de chloraminoc-diphényle brut et qu'elles étaient alors passées dans le filtrat.

Nous en avons observé une quantité beaucoup plus faible dans l'opération qui est décrite ci-dessus (où la température a été maintenue pendant 60 heures aux environs de 0°) que dans des opérations précédentes où la température avait été moins surveillée et dont, corrélativement, le rendement en chloraminodiphényle avait été bien inférieur.

SULFONATION DU PARA PARA'-CHLORAMINO-DIPHÉNYLE

Nous avons d'abord appliqué au chloramino-diphényle le mode opératoire qui nous avait donné de si bons résultats dans le cas de la benzidine.

Malheureusement l'atome de chlore manifeste une action d'orientation toute différente de celle du groupement aminogène et c'est ainsi que malgré nos efforts, nous n'avons observé que de faibles rendements en sulfone, ce qui revient à dire qu'il n'y a qu'une très faible proportion de chloramino diphényle qui, au cours de la sulfonation, passe intermédiairement à l'état de dérivé sulfoné en ortho de la liaison diphenylique.

Nous avons alors fait varier la concentration de l'oléum employé en SO_3 , mais jamais nous n'avons pu obtenir un rendement en sulfone supérieur à 10 %.

Nous opérons de la façon suivante :

Dans un ballon à 2 tubulures muni d'un dispositif d'agitation mécanique et d'un thermomètre, on introduit 200 cm³ d'oléum à 20 ou 25 % de SO_3 libre puis, sous agitation et par petites fractions, 50 grammes de chloroaminodiphényle finement pulvérisé. On veille à ce que la température ne dépasse pas 50-60°. Puis on maintient cette température pendant deux à trois heures.

Au bout de ce temps, on verse le produit de réaction sur glace pilée. Il se produit une bouillie grisâtre que l'on laisse reposer quelques heures et on essore ensuite pour séparer l'excès d'acide sulfurique. Le gâteau restant sur essoreuse est repris par l'eau, et on a soin de rendre le tout homogène en écrasant les grumeaux.

A ce moment, on neutralise avec une solution de soude, on rend légèrement alcalin et porte à 50°. Le contenu de la capsule prend alors une teinte brune. La sulfone se sépare sous forme de grumeaux jaunes tandis que le liquide brun contient les acides sulfoniques à l'état de sels de sodium.

On lave la sulfone brute à l'eau pour éliminer les sulfonates qui l'imprègnent et on sèche. De cette manière, on obtient une quantité de sulfone pouvant varier de 5 à 7 grammes, ce qui représente un rendement de 7 à 10,5 %.

Quant au filtrat, s'il est suffisamment concentré, il laisse déposer des cristaux de sulfonate de chloramino diphényle, et on peut obtenir un deuxième dépôt en concentrant davantage.

De cette manière nous avons obtenu, à partir de 50 grammes de chloramino diphényle, une quarantaine de grammes de sulfonate sec.

Les acides sulfoniques obtenus ont été examinés sommairement.

Il semble que, étant donnée une température de réaction d'environ 50°, l'on obtienne qu'un acide ou qu'un mélange d'acides mono sulfoniques du chloramino diphényle tant que l'on n'utilise qu'un oléum dont la teneur en SO_3 ne dépasse pas 25 %.

Voici en effet les résultats de déterminations auxquelles nous avons procédé sur un sulfonate obtenu dans de telles conditions :

Trouvé	Calculé dans l'hypothèse d'un dérivé monosulfonique
Sodium : 6,44	7,51
Soufre : 8,9	10,4

Dans le cas d'une opération effectuée avec un oléum titrant 30 % de SO_3 et à une température supérieure à 50°, nous avons observé que l'aspect des sulfonates était tout différent : ils présentaient une couleur jaune que plusieurs cristallisations successives n'altéraient nullement ; de plus ils précipitaient sous forme de cristaux extrêmement fins (on observait, par agitation un aspect moiré du liquide).

Nous avons émis l'hypothèse que nous étions en présence d'un acide mono-sulfonique de la chloramino-sulfone, et les déterminations que nous avons faites semblent confirmer cette hypothèse.

En effet, 0,1717 de substance donnent	0,0666 ClAg
et 0,1909	— — 0,2402 SO_4Ba
0,2036	— — 0,0378 SO_4Na_2

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O}_3\text{N ClS}_2\text{Na}$	Trouvé
Cl % = 9,66	9,6
S % = 17,41	17,28
Na % = 6,26	6,01

L'allure du spectre d'absorption de ce corps dans l'ultra violet montre d'ailleurs qu'il appartient à la famille de la diphénylène sulfone.

2-CHLORO 7-AMINO-DIPHÉNYLÈNE-SULFONE

C'est un corps jaune se présentant soit sous forme d'une poudre amorphe, soit en fines paillettes brillantes lorsqu'il a été cristallisé de l'alcool. Point de fusion 267°.

Cette sulfone est soluble dans l'alcool et dans l'acétone; insoluble dans le benzène, l'éther et l'éther de pétrole.

Ses solutions alcooliques et acétoniques présentent une légère fluorescence verte analogue à celle de la benzidine sulfone.

Ses propriétés basiques sont à peine marquées: le chlorhydrate se fait difficilement et est peu soluble.

Dosage de soufre

Subst.: 0,1055 $\text{SO}_4\text{Ba} = 0,0918$

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N Cl S}$ $\text{S \%} = 12,05$

Trouvé $\text{S \%} = 11,92$

Dosage d'azote

Subst.: 0,1403; Volume d'azote: 6,65 cc. à 18° sous 740,2 mm. (t. barom. 17°)

Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{N Cl S}$ $\text{N \%} = 5,27$

Trouvé $\text{N \%} = 5,29$

Dérivé benzoylé.

On le prépare en introduisant dans un petit ballon surmonté d'un tube effilé, 1 gramme de chloramino diphénylène sulfone + 5 cc. de chlorure de benzoyle, une pincée de carbonate de potasse, et quelques centimètres cubes de toluène (pour fluidifier le tout).

On chauffe environ une heure à 100°, puis on essore, lave le produit au benzène froid, puis à l'eau chaude; après dessiccation, on dissout à chaud le produit dans l'aniline d'où il cristallise facilement en très fines aiguilles.

Sèche, ainsi cristallisée, la benzoylamino-chlorodiphénylène sulfone présente un aspect cotonneux et une teinte jaune pâle. Elle fond à 348-349° et est insoluble dans la plupart des solvants usuels.

Toutefois on peut la dissoudre à chaud dans l'aniline et le nitrobenzène et, en faible proportion, dans l'acide acétique.

Dosage de soufre

Subst. 0,1354 $\text{SO}_4\text{Ba} = 0,0840$

Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3 \text{ NSCl}$ $\text{S \%} = 8,65$

Trouvé $\text{S \%} = 8,52$

ELIMINATION DU GROUPE AMINOGENE DE LA CHLOROAMINO-
DIPHÉNYLÈNE-SULFONE — MONOCHLORODIPHÉNYLÈNE-SULFONE

On dissout dans 20 cc. d'acide sulfurique concentré 6 grammes de chloroamino-diphénylène-sulfone, en ayant soin d'éviter un échauffement trop considérable.

Puis on ajoute de la glace moulue (45 grammes) dans le liquide rouge et épais, ce qui provoque une précipitation du sulfate de sulfone sous forme d'une bouillie épaisse et grisâtre.

On diazote, sous bonne agitation, avec la quantité théorique de nitrite de soude (24 cc. d'une solution de NO_2Na à 67,6 grammes au litre) et en maintenant la température vers 5°.

La masse, du gris, passe au jaune (le diazo, dans ces conditions de concentration et de milieu est insoluble ou très peu soluble) (1).

On prélève quelques gouttes du liquide épais que l'on dilue dans un peu d'eau et on fait une touche au papier iodo amidonné: la réaction est positive.

On attend quelques minutes, puis on verse le tout dans environ 600 cc. d'alcool absolu. Le contenu du ballon est d'abord jaune, puis, comme l'on commence à chauffer, il devient brun-rouge (vers 40-50°) en même temps qu'apparaissent des bulles d'azote, indiquant le début de la décomposition du diazoïque. On porte lentement au bouillon: le dégagement d'azote s'accroît. On maintient l'ébullition environ 1/2 heure, puis on laisse refroidir; il se produit une cristallisation de sulfate de soude dans le fond du ballon. On filtre pour séparer ce dernier et une très petite quantité de boues.

On verse alors le liquide alcoolique dans l'eau (3 à 4 litres) et on observe la formation immédiate d'un volumineux précipité rose-saumon qui se rassemble bientôt en gros flocons qu'on essore, lave à l'eau et sèche.

On obtient ainsi 4,5 grammes d'un produit brut (fondant à environ 195°).

Comme 265,5 grammes de chloroaminodiphénylène sulfone ne doivent donner que 250,5 grammes de monochloro-diphénylène-sulfone il s'ensuit

— — — — —

(1) Le diazo de chloroamino-diphénylène-sulfone copulé avec le β naphтол donne un colorant rouge groseille très vif et presque insoluble.

que le rendement de notre opération atteint 79 % du rendement théorique.

Dans une autre opération, nous avons observé un rendement de 75 %.

Pour purifier le produit brut, on peut le traiter par un mélange de benzène et d'éther de pétrole et porter à l'ébullition en présence de noir animal. Après filtration, on observe une cristallisation en fines aiguilles jaunâtres. Mais le seul moyen d'obtenir la sulfone parfaitement blanche consiste à employer la sublimation.

On obtient de cette façon des flocons d'un blanc neige magnifique, que l'on peut dissoudre ensuite dans le mélange benzène éther de pétrole (à volumes égaux) pour obtenir finalement des aiguilles parfaitement blanches.

Par sublimation de deux grammes du produit brut, couleur saumon, nous avons obtenu 1,5 gramme de produit blanc neige. Le rendement de la sublimation est donc bon : 75 %.

Cristallisée du benzène, ou mieux du mélange benzène ligroïne, la monochloro diphénylène sulfone se présente sous forme de fines aiguilles blanches, formant à l'essorage un feutrage et fondant à 201° (1). Très soluble dans le benzène, elle l'est aussi quoique à un degré moindre, dans l'alcool d'où on peut d'ailleurs la faire cristalliser.

Elle est facilement sublimable, à la pression ordinaire, sans subir de décomposition.

Analyse.

Dosage de chlore

Subst.	0,1776	ClAg =	0,1021
Calculé pour	$C_{12}H_7O_2ClS$	Cl % =	14,17
Trouvé	Cl % =	14,22	

Dosage de soufre

Subst.	0,1251	SO_4Ba =	0,1167
Calculé pour	$C_{12}H_7O_2ClS$	S % =	12,77
Trouvé	S % =	12,81	

(1) Il est assez curieux de remarquer que le point de fusion de cette diphénylène sulfone substituée est plus bas que celui de la diphénylène sulfone elle-même (232°). Toutefois, dans la série voisine du sulfure de diphénylène, on observe un cas analogue : le monoïodo-diphénylène sulfure, préparé par M. Nicolas fond à 87-88° alors que le diphénylène sulfure présente, lui, un point de fusion de 99°5.

OUVERTURE DE LA MONOCHLORODIPHÉNYLÈNE SULFONE
ET ESSAI DE CARACTÉRISATION DES PRODUITS OBTENUS.

Nous nous proposons de préparer, à partir de la benzidine sulfone, les monohalogéno-diphénylène-sulfones et de déterminer si, par ouverture du cycle pentagonal, le groupement sulfonique basculait du côté du noyau portant l'halogène, ou bien si, au contraire, il se fixait dans le noyau non substitué.

Nous avons soumis la monochlorodiphénylène sulfone à l'action des alcalis caustiques légèrement hydratés, à 200°, dans les mêmes conditions que les dihalogéno-diphénylène sulfones.

Malheureusement, dans ce cas nous ne pûmes obtenir, dans aucune de nos expériences, une cristallisation du produit de réaction. Deux corps pouvant se former, les difficultés rencontrées viennent sans doute de cette double formation. L'ouverture est pénible : par exemple dans une opération où nous sommes partis de 2 grammes de sulfone, nous n'avons obtenu que 0,25 gramme d'acide sulfonique, récupérant d'autre part 1,4 gramme de sulfone inattaquée.

Ne pouvant séparer le ou les sulfonates par cristallisation, nous avons eu recours à la précipitation du liquide alcalin par l'acide acétique et, après séchage sous vide sulfurique, nous fîmes agir sur le produit obtenu le pentachlorure de phosphore (à 120°).

Le sulfochlorure obtenu n'a pas présenté un point de fusion net : il commence à fondre vers 200°, son trajet de fusion étant 200-230°.

Il prend d'ailleurs très facilement la forme gommeuse, résistant à toute tentative de fractionnement. Nous l'avons dissous dans l'acide acétique, puis dans l'acétate d'éthyle pour essayer de le faire cristalliser mais n'avons pu y réussir. Dans ces conditions, il restait une ressource : celle de faire agir le pentachlorure de phosphore pour éliminer le groupe SO_2Cl et le remplacer par Cl , suivant la réaction :



transformant ainsi le sulfochlorure en dichlorodiphényle facile à identifier par la suite (1). (Cette réaction est connue depuis fort longtemps : ainsi

(1) Récemment, Th. de Crauw a décrit le 2-4' dichlorodiphényle ainsi d'ailleurs que les dérivés 2-3 et 2-5 qu'il a été amené à préparer au cours d'un travail effectué pour contrôler la théorie de la polarité alternante induite. Travaux chimiques des Pays-Bas, 1931, p. 753.

Carius en 1860 puis Clève en 1876 avaient obtenu de cette manière des chloronaphtalènes à partir d'acides naphthalène sulfoniques.)

Dans un petit ballon à col recourbé, faisant office de cornue, on introduit un gramme d'acide sulfonique, puis le pentachlorure de phosphore et on chauffe par l'intermédiaire d'un bain de limaille de fer. Le ballon récepteur porte une tubulure permettant de faire le vide dans l'appareil.

On chauffe petit à petit jusqu'à 250° . Des gouttes de liquide distillent et on arrête le chauffage quand il ne reste plus dans le ballon générateur qu'un produit charbonneux.

On hydrolyse le distillat de manière à détruire le chlorure de thionyle et l'oxychlorure de phosphore formés, ainsi que le pentachlorure de phosphore pouvant n'avoir pas participé à la réaction. Le liquide, au bout de quelques temps, est extrait à l'éther, la solution étherée est séchée sur Cl_2Ca , on chasse l'éther jusqu'à obtention d'un volume de 2 cc. et on fait passer alors le liquide dans un rectificateur de très petite dimension.

On chauffe lentement, au moyen d'un bain de limaille de fer, on fait le vide, et on constate que le produit commence à bouillir vers 180° . On a disposé, dans le col du rectificateur, un thermomètre à réservoir très fin pour prendre le point d'ébullition. On observe que plusieurs gouttes passent nettement à $181\text{--}182^{\circ}$ sous 14,5 mm. de mercure, on les rassemble avec de l'éther qu'on évapore ensuite. Il reste un produit liquide huileux, légèrement jaune, en trop faible quantité malheureusement pour pouvoir se prêter à des déterminations ultérieures.

Nous avons toutefois pu en prendre l'indice de réfraction: $n_{\text{ar}} = 1,627$ et effectuer un microdosage de chlore. Celui-ci nous a donné un pourcentage de chlore correspondant plutôt à un dérivé trichloré que dichloré: 39 %, alors que pour un dérivé dichloré on doit avoir $\text{Cl } \% = 31,8$ et pour un trichlorodiphényle $\text{Cl } \% = 41,0$

On peut penser que, sous l'action du pentachlorure de phosphore, un troisième atome de chlore s'est introduit dans un des noyaux diphenyliques.

CHAPITRE V

Étude spectrographique de la diphénylène sulfone, de ses dérivés (2-7 et 2) et de quelques composés diphényliques

Il nous a paru intéressant de faire l'étude spectrographique de la plupart des corps décrits au cours de ces recherches, corps incolores aussi bien que colorés.

A ce sujet, il ne faut pas perdre de vue que, dans l'ensemble des radiations émises par un corps, les radiations visibles ne se distinguent des autres que par une propriété physiologique, qui est leur action sur l'œil, mais que les propriétés physiques ne permettent pas de les distinguer nettement des radiations infra-rouges ou ultra-violettes; elles occupent seulement approximativement l'intervalle 7900-3900 Å.

Caractérisant une substance définie, le spectre d'absorption est une propriété précieuse; ainsi lors de la détermination de l'identité de deux corps la comparaison des spectres d'absorption constitue un élément de confirmation supplémentaire qu'il convient de ne pas négliger.

L'étude des spectres d'une même famille permet de déterminer les influences, au point de vue absorptiométrique, des différents groupements que l'on introduit dans la molécule initiale.

Nous avons déterminé les spectres d'absorption de nos différents composés à l'aide de la méthode employée par MM. Courtot et Dondelinger, méthode décrite dans les *Annales de Chimie* (1).

Lorsqu'il nous le fut possible, et ceci afin de mieux explorer les différentes régions du spectre, nous sommes partis d'une solution mère $\frac{M}{100}$ pour atteindre par dilutions successives suivant la formule $\frac{M}{100 \cdot 2^n}$ (2) la concentration $\frac{M}{51200}$ (dilution 9) (3).

(1) *Annales de chimie*, 1925, dixième série, t. 4, p. 332.

(2) Où M représente la masse moléculaire et n le numéro d'ordre de la dilution.

(3) Les déterminations furent faites, pour ces solutions, sous une épaisseur constante de 6 millimètres.

Toutefois limités par la faible solubilité de plusieurs substances, et notamment des sulfones dans l'alcool, nous n'avons bien souvent pu partir que de solutions mères M/400 ou même M/800 (1).

Dans certains cas, l'allure du spectre dans la région des grandes longueurs d'onde ne semblait pas présenter d'intérêt et nous avons limité là nos déterminations.

Dans d'autres cas, particulièrement en ce qui concernait les substances colorées, pour déterminer plus complètement leur absorption dans le spectre visible, nous avons été amenés à employer des cuves d'épaisseur croissante (6, 12, 24, 48 mm.) contenant la solution mère. Nous avons donc dans ce cas admis la loi de Beer, qui, bien que ne s'appliquant pas rigoureusement, nous donne ici une approximation satisfaisante (voir page 68).

Nous nous sommes servis d'un spectrographe de quartz Jobin et Yvon (2) et avons utilisé, sur le conseil de M. Courtot, comme source de spectre dans l'ultra-violet, un tube à hydrogène à électrodes intérieures (3), tube fournissant un spectre continu, intense et stable bien adapté aux études photométriques, et présentant des avantages marqués sur le dispositif antérieurement utilisé (4).

Comme source de radiations visibles, le tube à hydrogène n'en produisant pas suffisamment, nous avons utilisé l'arc au fer qui, bien que fournissant un spectre de raies intenses dans l'ultra-violet, n'en donne pas moins des raies fort nettes jusqu'à 6800 Å°. Nous avons employé les plaques photographiques de la Société Lumière qui nous ont donné toute satisfaction : plaques « Σ » pour l'ultra violet et « chroma V. R. » pour le visible.

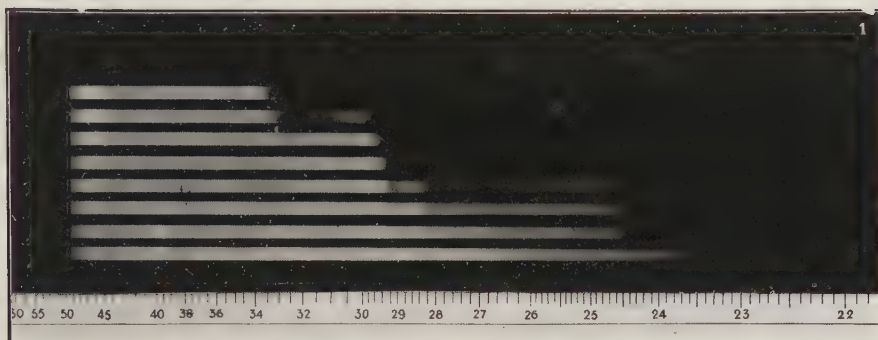
(1) A cause de sa solubilité extrêmement faible, nous avons même dû renoncer à prendre le spectre d'absorption u. v. de la dibromo diphénylène sulfone $F = 361-62^\circ$, provenant de l'oxydation du dibromo diphénylène sulfure, lui-même obtenu par bromuration directe du sulfure de diphénylène (Ch. Courtot, Nicolas et Tchang Han Liang. *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1624), spectre qu'il aurait été intéressant de comparer avec celui de la dibromo diphénylène sulfone que nous décrivons au cours de ce travail et qui, elle, s'est révélée identique à celle obtenue par MM. Courtot et Chang Chao Lin (*Bull. Soc. Chim.*, 1931, t. 49, p. 1047).

(2) Pour la description de cet appareil, se reporter à la *Revue d'Optique*, 1929, p. 311.

(3) Tube à hydrogène décrit par Chalonge et Lambrey (modèle L. Dunoyer) : voir *Revue d'Optique*, 1929, p. 332.

(4) Arc au fer.

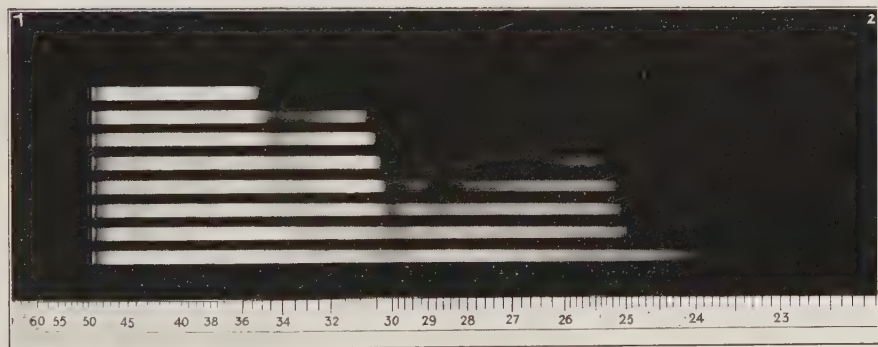
I. - Série de la diphénylène sulfone



DIPHÉNYLÈNE SULFONE (alcool).

Dilutions M/400 à M/25600.

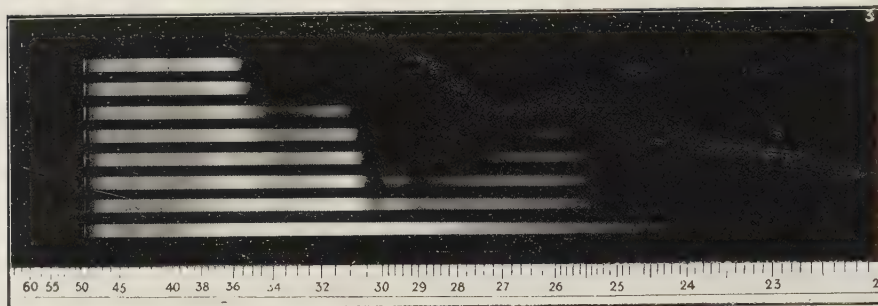
On remarque 5 maxima d'absorption: dans les régions 3250, 2900, 2820, 2680, 2420, $\text{\AA}$



DICHLORODIPHÉNYLÈNE SULFONE (alcool)

Dilutions: M/800 à M/51200.

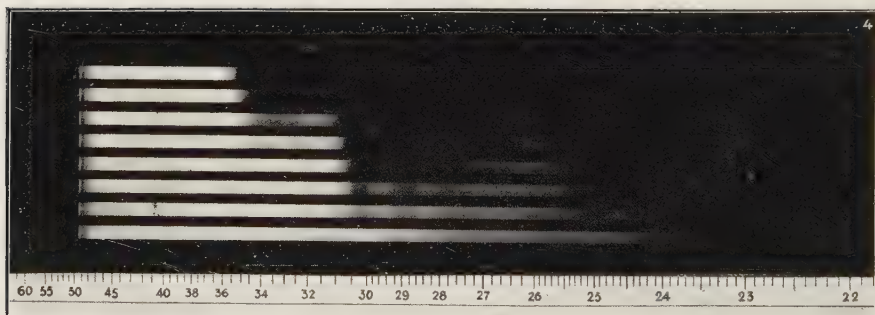
Maxima d'absorption: dans les régions (3250-3440), 2990, 2850, 2480, 2400 $\text{\AA}$.



DIBROMODIPHÉNYLÈNE SULFONE (Courtot et Evain) (alcool).

Dilutions: M/800 à M/51200.

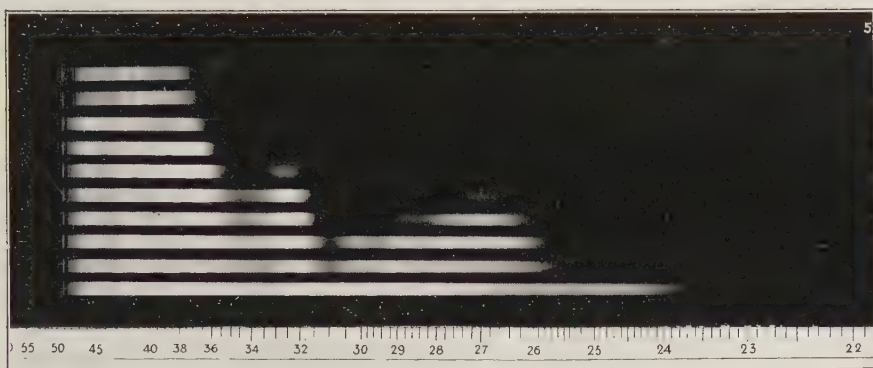
Maxima d'absorption dans les régions (3260-3410), 3020, 2890, 2510, 2430 Å.



DIBROMODIPHÉNYLÈNE SULFONE (Courtot et Chang Chao Lin) (alcool).

Dilutions: M/800 à M/51200

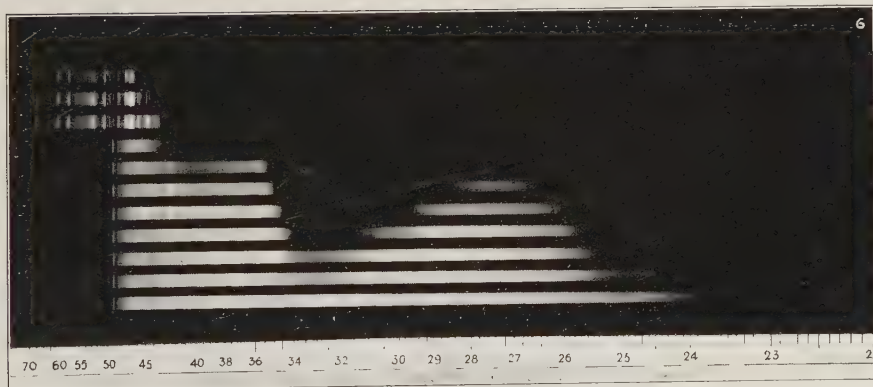
Maxima d'absorption dans les régions (3260-3410) 3020, 2890, 2510, 2430 Å.



DIIDO-DIPHÉNYLÈNE SULFONE (alcool).

Dilutions: M/800 à M/51200

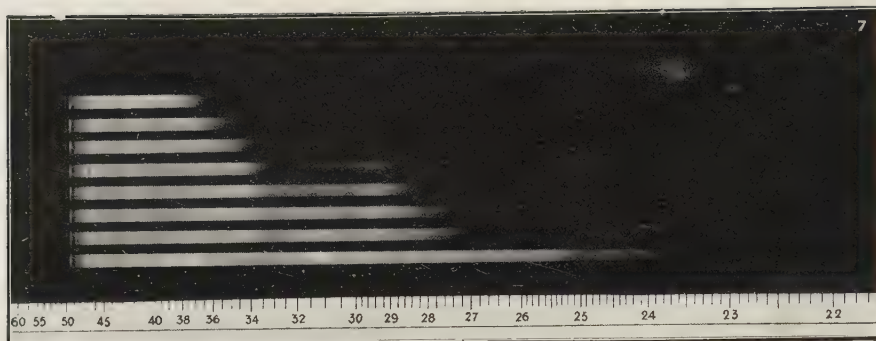
Maxima d'absorption dans les régions (3350-3500), 3100, 2950 et 2540 Å.



2-7. DIAMINO-DIPHÉNYLÈNE-SULFONE (benzidine sulfone). (alcool)

Dilutions: M/800 à M/51200

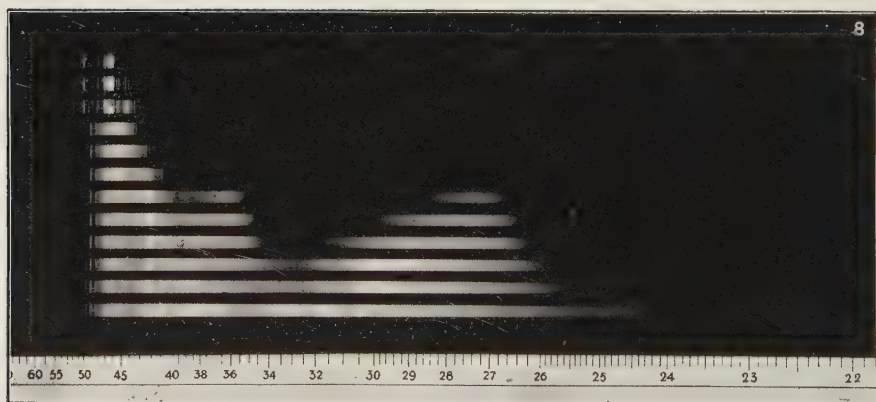
Maxima d'absorption dans les régions (3870-4100), (3200-3380) Å.



DIAMINO-DIPHÉNYLÈNE-SULFONE (Courtot et Tchang Han Liang) (alcool)

Dilutions: M/800 à M/51200

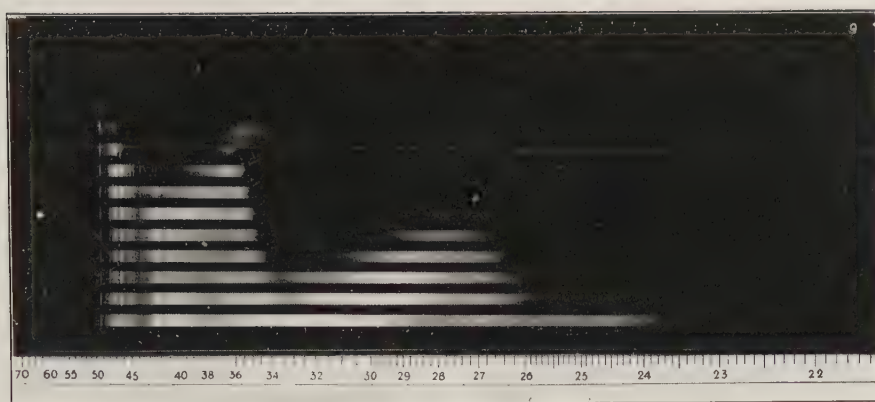
Deux maxima d'absorption (3100-3300) et (2550-2700) Å.



2 - CHLORO. 7 - AMINO-DIPHÉNYLÈNE-SULFONE (alcool)

Dilutions M/400 à M/51200.

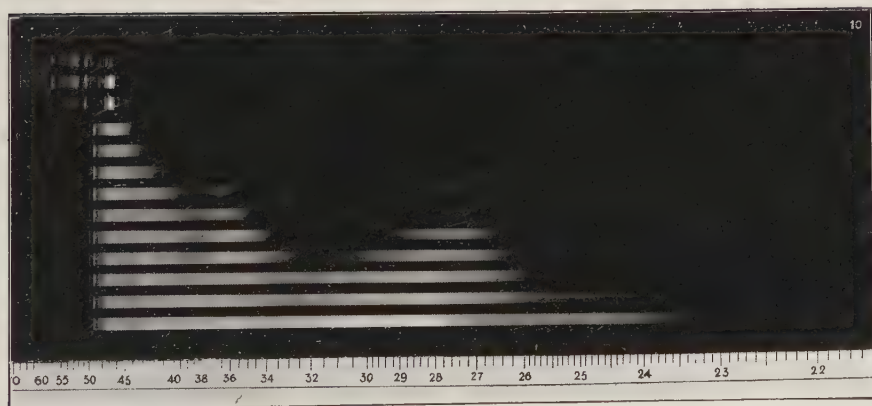
Maxima d'absorption dans les régions (3700-4000) et (3200-3400) Å.



SEL DISODIQUE DE LA BENZIDINE SULFONE DISULFONÉE (eau).

Dilutions M/100 à M/51200.

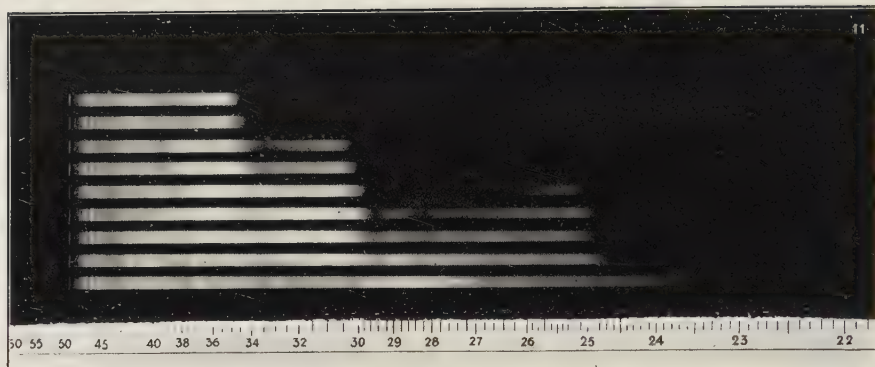
Maxima d'absorption dans les régions (4000-4400), (3200-3380), (2450-2550) Å.



SEL DE SODIUM DE LA CHLOROAMINO-DIPHÉNYLÈNE-SULFONE MONOSULFONÉE (eau).

Dilutions M/200 à M/51200.

Maxima d'absorption vers 3800 et (3100-3200) Å.



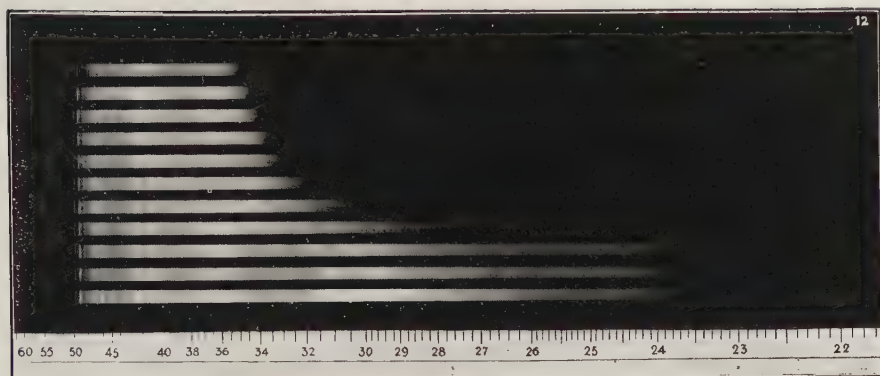
2. CHLORO-DIPHÉNYLÈNE-SULFONE (alcool).

Dilutions M/400 à M/51200.

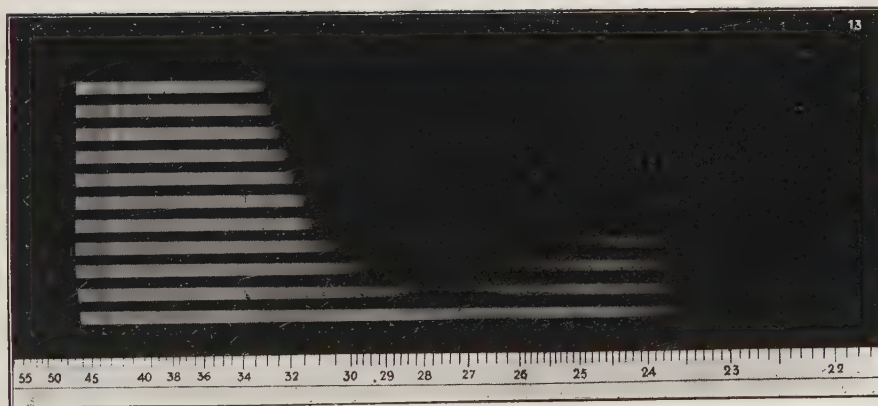
Maxima d'absorption (3210-3340), 2950, 2830, 2460, 2390 Å.



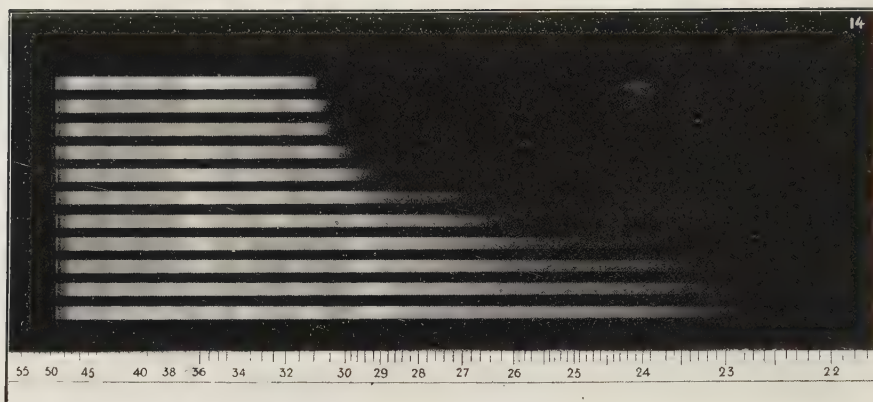
II. - Série diphénylique



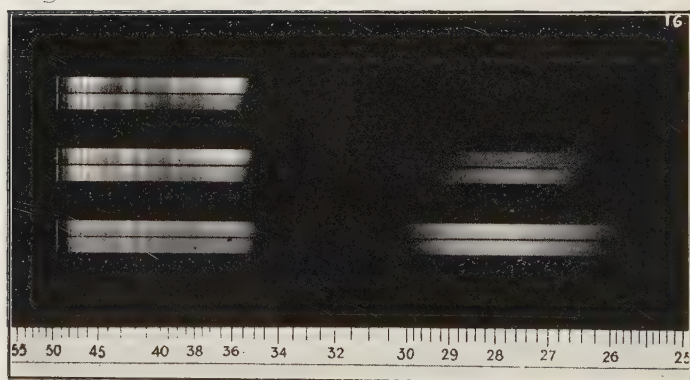
4. CHLORO 4' AMINO DIPHÉNYLE (alcool).
Dilutions M/100 à M/51200



4. CHLORO 4' ACÉTYLAMINO-DIPHÉNYLE (alcool)
Dilutions M/100 à M/51200.



4-4' DICHLORO-DIPHÉNYLE-SULFAMIDE (alcool).
Dilutions M/100 à M/51200.



Loi de Beer.

LOI DE BEER

Dans le cas des solutions, la loi de Beer s'exprime par la relation

$$I = I_0 e^{-Kcd}$$

ou I_0 est l'intensité de la radiation de longueur d'onde λ du faisceau incident, I l'intensité de la même radiation dans le faisceau émergent, d l'épaisseur de solution traversée et c la concentration de la solution.

Pour que l'intensité I de la radiation dans le faisceau émergent reste la même, le produit cd doit rester constant — autrement dit, une solution à 10 %, sous une épaisseur de 1 cm. doit produire la même absorption qu'une solution à 1 % sous 10 cm. — Bien que n'étant pas rigoureuse, cette loi est d'une approximation suffisante toutes les fois qu'il n'y a pas polymérisation ou solvation.

Nous donnons ci-dessus une partie du spectre de la benzidine sulfone en solution alcoolique. Dans chaque doublet, les bandes inférieures représentent respectivement la transparence de solutions $\frac{M}{3200}$, $\frac{M}{1600}$, $\frac{M}{800}$ sous 3 mm. chacune.

Les bandes supérieures représentent la transparence d'une solution $\frac{M}{6400}$ respectivement sous 6, 12 et 24 mm. On observe quelques différences dans les doublets (1); en particulier entre la bande relative à la concentration $\frac{M}{800}$ sous 3 mm. et celle relative à la concentration $\frac{M}{6400}$ sous 24 mm.

Il y a, pour cette dernière un affaiblissement de l'absorption dans la région $\lambda = 3.700 \text{ \AA}$.

Examen comparatif des spectres. Interprétation

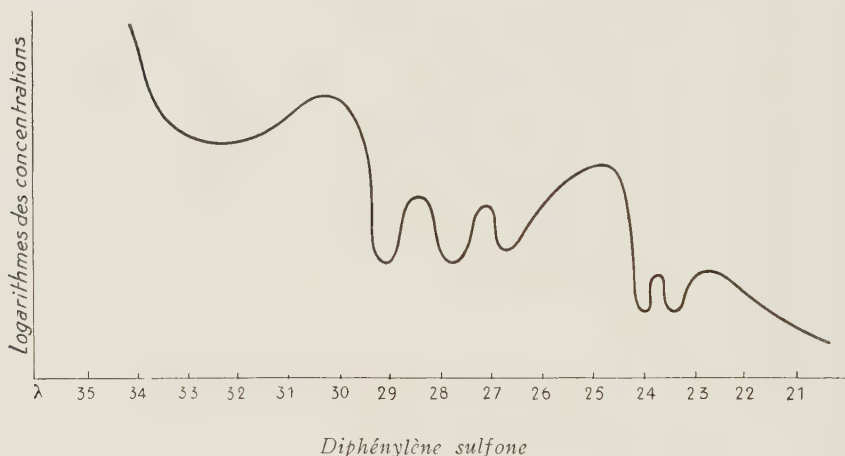
Considérons la série de la diphenylène sulfone.

On constate d'abord que les quatre spectres diphenylène sulfone, monochlorodiphenylène-sulfone, dichloro et dibromo-diphenylène-sulfone puis, dans une certaine mesure, diiodo diphenylène sulfone ont la même

(1) Nous avons vérifié que ces différences ne provenaient pas de l'absorption due à l'alcool.

(2) Sur l'épreuve photographique originale on discerne aussi un très léger accroissement de transparence vers $\lambda = 2750 \text{ \AA}$, accompagné d'ailleurs d'un faible déplacement de la bande vers les courtes longueurs d'onde.

allure. Si on représente par une courbe les limites de zones d'absorption et de transparence, courbe ayant comme abscisses les longueurs d'onde et comme ordonnées les logarithmes des concentrations, on observe la forme suivante :



Toutefois, dans le cas des dérivés halogénés, un minimum disparaît (celui situé vers 2680° Å dans la courbe ci-dessus).

On confère à la molécule de diphénylsulfone une action chromogénique plus marquée lorsqu'on y introduit des substituants halogénés ce qui donne le classement chlore, brome, iode, ordre bathochrome croissant.

Tandis que la dichlorodiphénylsulfone est d'un blanc pur, la diiododiphénylsulfone est nettement jaunâtre. A la concentration M/800, elle absorbe complètement le spectre ultra-violet jusqu'à 3600 Å, et sous une épaisseur correspondant à la concentration M/100, l'absorption se fait sentir jusqu'à 3700 Å.

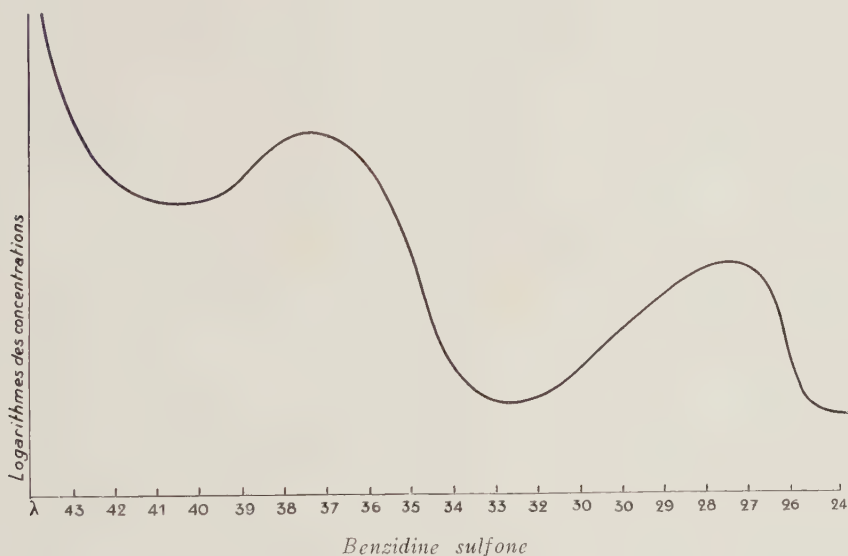
Le spectre de ce composé n'est pas tout à fait semblable à celui des autres dérivés halogénés : en ce sens que si l'absorption est extrêmement marquée dans la région proche du visible, certaines bandes font défaut dans la région 2300-2500 Å.

Comparaison benzidine sulfone — diamino diphénylène sulfone
de MM. Courtot et Tchang Han Liang

Les groupements NH_2 ont une action très fortement bathochrome; ceci confirme les données jusqu'à présent acquises à ce sujet: l'approfondissement de la couleur est tel que la benzidine sulfone (A) est vivement colorée en jaune. La position de ces groupes n'est pas indifférente, puisque la diamino diphénylène sulfone (B) décrite par MM. Courtot et Tchang Han Liang (1) voit son absorption reculer de beaucoup vers les courtes

longueurs d'onde: à la concentration $\frac{M}{800}$, l'absorption de A se fait sentir jusque vers $4300 \text{ \AA}$ et celle de B seulement jusque vers $3600 \text{ \AA}$.

La forme de la courbe qui, en fonction de la longueur d'onde représente l'affaiblissement des radiations est la suivante:



Outre la position différente des maxima d'absorption, on remarque que, pour cette dernière, les séparations des régions d'absorption et de transpa-

(1) *C. R.*, 1928, t. 186, p. 1624.

rence sont moins nettes que dans le cas de la benzidine sulfone. N'ayant pas d'absorption dans le visible à la concentration $\frac{M}{800}$ le dérivé diaminé (B) est en outre moins absorbant que le nôtre dans l'ultra-violet :

Limites des bandes correspondant à une concentration $M/1600$:

Benzidine sulfone.	3480 Å
Diamino-diphénylène-sulfone (B).	3400 Å

Il est intéressant de comparer le spectre de la benzidine sulfone et celui de son acide disulfonique.

Les courbes sont semblables, mais dans le spectre de l'acide, on observe un maximum d'absorption large et à la vérité peu marqué, qu'on ne détecte pas dans la benzidine sulfone.

Il semble y avoir un léger effet hypsochrome des groupes SO_3Na (1) : Considérons les séparations nettes des régions d'absorption et de transparence dans l'ultra-violet ; par exemple les limites des bandes correspondant aux concentrations $M/1600$ et $M/3200$.

Cas de la benzidine sulfone	: limites à 3480 et 3445 Å
Cas de la benzidine disulfonée	: limites à 3450 et 3425 Å

Donc, sous une concentration moléculaire déterminée, la benzidine sulfone est plus absorbante que son acide disulfonique.

Comparaison benzidine sulfone et chloramino diphénylène sulfone

Il y a une action bathochrome marquée dans le cas de la chloroamino-diphénylène sulfone mais, chose assez curieuse, une action hypochrome non moins nette : en effet, si on considère les bandes correspondant à une concentration $M/12.800$, dans le cas de la chloroamino diphénylène sulfone nous remarquons bien une absorption dans la région 3.250 Å, mais dans le cas de la benzidine sulfone, cette absorption est beaucoup plus marquée.

(1) Même observation dans le cas du sel de sodium de la chloro-amino-diphénylène-sulfone monosulfonée.

Série diphénylique.

Comme on le voit, en série diphénylique, la forme des courbes limitant les zones d'absorption et de transparence est extrêmement simple.

En comparant les spectres du chloroamino diphényle et de son dérivé acétylé, on remarque que le groupement acétyle, introduit dans le groupe aminé du chloroamino-diphényle a un effet hypsochrome, conformément à ce qui a déjà été observé à ce sujet et que nous avons encore observé dans le cas du dérivé diacétylé de la benzidine sulfone.

Le spectre de la dibromo-diphényle sulfamide est tout à fait semblable à celui de la dichloro-diphényle sulfamide. Toutefois, comme l'on pouvait s'y attendre, il est légèrement décalé vers la région des grandes longueurs d'onde (en ce qui concerne les bandes correspondant à une concen-

M
tration —, la valeur du décalage est d'environ 50 Å).
100

— : —

CONCLUSIONS

En résumé dans ce travail, nous avons :

1) repris l'étude de la benzidine sulfone ; décrit un mode de préparation donnant des rendements satisfaisants et sensiblement constants ; confirmé la formule de cette molécule par le passage à la diphénylène sulfone, dûment caractérisée et analysée, cette méthode constituant d'ailleurs actuellement la préparation la plus économique de la diphénylène sulfone ; donné un procédé de préparation de l'acide benzidine sulfone disulfonique (sensiblement pur de premier jet).

2) appliqué la réaction de Sandmeyer à la benzidine sulfone (en soulignant l'intérêt de la sublimation comme moyen de purification des produits obtenus) et décrit ainsi trois dihalogéno diphénylène sulfones. Notre dibromo diphénylène sulfone a été identifiée avec celle préparée par sulfonation du para para' dibromodiphényle.

3) effectué le passage de la série de la diphénylène sulfone à celle du diphényle, décrivant par la suite des dérivés dihalogénés monosulfonés en ortho de la liaison diphénylique, dérivés jusqu'à présent inaccessibles et qui ont été caractérisés par leurs sulfochlorures et leurs sulfamides.

4) préparé un terme de la série des monohalogéno-diphénylène sulfones, ce qui nous a amenés à nous occuper de la diazotation unilatérale de la benzidine, puis de la sulfonation du chloroamino diphényle et tenté d'effectuer à partir de la mono chloro diphénylène sulfone, le passage aux dérivés diphényliques correspondants.

5) l'étude spectrographique à laquelle nous nous sommes livrés nous a donné des éléments de caractérisation supplémentaires des corps examinés ; permis d'établir un classement des substituants halogénés sur une même molécule au point de vue de leur action chromogénique ; et mis en évidence, une fois de plus, la parenté des spectres d'absorption des corps d'une même série.

Au cours de ces recherches nous avons fait connaître les corps suivants, qui n'étaient pas décrits dans la littérature chimique :

2-7 DICHLORODIPHÉNYLÈNE SULFONE ;

2-7 DIIODODIPHÉNYLÈNE SULFONE ;

Trois acides dihalogéno diphényle mono sulfoniques caractérisés par leurs dérivés:

4-4' DICHLORODIPHÉNYLE 2 SULFOCHLORURE;

4-4' DICHLORODIPHÉNYLE 2 SULFAMIDE;

4-4' DIBROMODIPHÉNYLE 2 SULFOCHLORURE;

4-4' DIBROMODIPHÉNYLE 2 SULFAMIDE;

4-4' DIODODIPHÉNYLE 2 SULFOCHLORURE.

2-7 CHLORAMINODIPHÉNYLÈNE SULFONE et un acide monosulfonique de cette dernière;

2-7 CHLOROBENZOYLAMINODIPHÉNYLÈNE SULFONE;

2 CHLORODIPHÉNYLÈNE SULFONE;

2-7 DIACÉTYLDIAMINODIPHÉNYLÈNE SULFONE;

2-7 DIBENZOYLDIAMINODIPHÉNYLÈNE SULFONE.



TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
------------------------	---

CHAPITRE PREMIER

	Pages
PREPARATION ET PROPRIÉTÉS DE LA BENZIDINE SULFONE, DÉRIVÉS CARACTÉRISTIQUES; PASSAGE A LA DIPHÉNYLÈNE SULFONE; ACIDE BENZIDINE SULFONE DISULFONIQUE.	11
Préparation de benzidine sulfone.	11
Influence du titre et de la quantité d'oléum.	13
Propriétés de la benzidine sulfone.	15
Mécanisme de formation	16
Dérivé diacétylé	17
Dérivé dibenzoylé	18
Passage à la diphenylène sulfone.	19
Tableau comparatif des propriétés de la benzidine et de la benzidine sulfone.	22
Acide benzidine sulfone disulfonique.	23

CHAPITRE II

RÉACTION DE SANDMEYER APPLIQUÉE A LA BENZIDINE SULFONE, DIHALOGENO-DIPHÉNYLÈNE SULFONES	27
2-7 Dichloro-diphénylène-sulfone	28
2-7 Dibromo-diphénylène-sulfone	30
2-7 Diiodo-diphénylène-sulfone.	32

CHAPITRE III

OUVERTURE DU CYCLE MÉDIAN DES DIHALOGENO-DIPHÉNYLÈNE-SULFONES; DERIVÉS DIHALOGENÉS MONO-SULFONÉS DU DIPHÉNYLE.	35
Ouverture de la dichloro-diphénylène-sulfone.	37
4-4' Dichloro-diphényle sulfonate de sodium.	37
4-4' Dichloro-diphényle sulfochlorure	38
4-4' Dichloro-diphényle sulfamide	39
Ouverture de la dibromo-diphénylène-sulfone.	40
4-4' Dibromo-diphényle sulfonate de sodium.	41
4-4' Dibromo-diphényle sulfochlorure	41
4-4' Dibromo-diphényle sulfamide	42
Cyclisation de l'acide 4-4' dibromo diphényle 2 sulfonique.	42
Ouverture de la diiodo-diphénylène sulfone	43
4-4' Diiodo-diphényle sulfochlorure	43

CHAPITRE IV

DIAZOTATION UNILATÉRALE DE LA BENZIDINE, SULFONATION DU CHLORO-MINO-DIPHÉNYLÉ, PRÉPARATION DE LA MONOCHLORO-DIPHÉNYLÈNE SULFONE; ESSAI D'OUVERTURE DU CYCLE MÉDIAN.....	45
Essai de diazotation unilatérale de la benzidine sulfone.....	46
Diazotation unilatérale de la benzidine.....	47
Sulfonation du 4-chloro 4'-amino-diphényle.....	51
2 - Chloro 7-amino-diphénylène-sulfone	53
2 - Chloro-diphénylène-sulfone	54
Ouverture de la monochloro-diphénylène-sulfone et essai de caractérisation des produits obtenus.....	56

CHAPITRE V

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA DIPHÉNYLÈNE SULFONE, DE SES DÉRIVÉS (2-7 et 2) ET DE QUELQUES COMPOSÉS DIPHÉNYLIQUES.....	59
Série de la diphénylène sulfone.....	61
Série diphénylique	66
Comparaisons. Interprétation	69
CONCLUSIONS	73



DEUXIÈME THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

L'Or : métallurgie et alliages

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 2 juin 1933

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

L. LEAU.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 6 juin 1933.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

L. BRUNTZ.

Président du Conseil de l'Université,

